

**Modellversuche zur Kernbrennstoff-
aufarbeitung durch elektrochemische Trennung
nach dem Prinzip der freien Ionenwanderung**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Rainer Müller
aus Berlin**

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550802_0074

**Modellversuche zur Kernbrennstoff-,
aufarbeitung durch elektrochemische Trennung
nach dem Prinzip der freien Ionenwanderung**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Rainer Müller
aus Berlin**



Erster Gutachter: Prof.Dr.G.Marx
Zweiter Gutachter: Prof.Dr.W.Schulze

Datum der mündlichen Prüfung: 19.10.1973

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Die Kernbrennstoffaufarbeitung	5
2.1	Die klassischen Aufbereitungsverfahren	5
2.2	Möglichkeiten für elektrochemische Aufarbeitungen von Kernbrennstoffen	6
2.2.1	Trennung durch elektrolytische Abscheidung	6
2.2.2	Trennung durch Wanderung im elektrischen Feld	7
2.2.2.1	Trennung durch Ionophorese nach der Methode der wandernden Grenzschicht	7
2.2.2.2	Zonenionophorese	8
2.2.2.3	Elektrochromatographie	10
2.2.2.4	Die trägerfreie Durchflußionophorese	10
2.2.2.5	Die Gegenstromionophorese	10
2.3	Kritik an den elektrochemischen Trennmethoden	12
2.4	Folgerungen	15
2.5	Auswahl des Systems	16
3	Einführung in die theoretischen Grundlagen	17
3.1	Ionenwanderung im elektrischen Feld	17
3.2	Die Hittorfsche Überföhrungszahl	19
3.3	Das Komponentensystem	19
3.3.1	Die Komponentenüberföhrungszahl	20
3.3.2	Die Komponentengeschwindigkeit	22
3.3.3	Der Übergang zum Hittorf-System	24
3.4	Überföhrungszahlbestimmung nach der Methode der Grenzschichtwanderung	25
3.4.1	Das Prinzip	25

3.4.2	Der reale Fall	26
3.4.3	Der Selbststabilisierungseffekt	27
3.4.4	Die indirekte "moving-boundary" - Methode	28
4	Experimentelle Einzelheiten	29
4.1	Bestimmung der Überföhrungszahl des Fe^{2+} - Komplexes	29
4.1.1	Begründung der Auswahl des anionischen Komplexes	29
4.1.2	Vorversuche	30
4.1.3	Versuche nach der indirekten "moving-boundary" - Methode	31
4.1.4	Apparative Einzelheiten	31
4.1.4.1	Die Meßzelle und die Elektroden	31
4.1.4.2	Konstanthaltung der Temperatur	33
4.1.4.3	Die Messung der geflossenen Ladungsmenge	33
4.1.5	Herstellung der Lösungen	34
4.1.6	Die Konzentrationsbestimmung des Fe^{2+} - Komplexes	36
4.1.7	Berechnung der Überföhrungszahlen	36
4.1.8	Die verbesserte Überföhrungsmeßzelle	41
4.1.9	Eichung des Volumens	44
4.1.10	Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht	44
4.1.11	Bestimmung der sich im Laufe einer Messung neu einstellenden Konzentrationen	45
4.1.12	Korrekturfaktoren	48
4.2	Messung der spezifischen Leitfähigkeiten	49
4.2.1	Die Meßbrücke	49
4.2.2	Die Meßzellen	49

4.3	Rechnerische Auswertung	53
4.3.1	Ermittlung der Einzelionenleit- fähigkeiten	53
4.3.2	Ermittlung der korrigierten Über- führungszahlen des Eisen-AeDTE Komplexes	54
4.3.2.1	Die α -Aufspaltung	56
4.3.2.2	Die Korrektur	59
4.3.3	Die Berechnung der Äquivalentleit- fähigkeit des NaFe γ -Komplexes	60
4.3.4	Überprüfung der durchgeführten Extra- polationen	64
4.3.5	Berechnung sämtlicher Konzentrationen in den vorliegenden Gemischen	65
4.3.6	Überprüfung der α Aufspaltung	67
4.3.7	Vorausberechnung der sich ein- stellenden Konzentrationen	68
4.4	Elektrochemische Trennung durch freie Ionenwanderung	71
4.4.1	Die Trennzellen	72
4.4.2	Vorversuche	72
4.4.3	Die Füllung der Trennzelle und die Elektrodenanordnung	76
4.4.4	Ergebnisse der Messungen	79
4.4.4.1	Wanderung des Fe γ -Komplexes	79
4.4.4.2	Die Wanderung des Uranylions	80
4.4.5	Die kontinuierliche Trennung	81
5	Vergleich der Effektivität des ent- wickelten Verfahrens mit anderen elek- trochemischen Trennmethoden	83
5.1	Vergleichskriterien	83
5.2	Eigene Messungen	84
5.3	Trennung durch Gegenstromionophorese	85
6	Theoretische Modelle zur Aufarbeitung von Kernbrennstoffen	90
7	Zusammenfassung	94

Verzeichnis der verwendeten Symbole

c	Äquivalentkonzentration
C	Zellkonstante
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
e_0	Elementarladung
F	Faradaysche Konstante
G	normierte Geschwindigkeit der Grenzschicht
G	Leitwert
I	Stromstärke
i	Stromdichte
i	Teilchenart
j	Ionenart
K	Trennfaktor
$\vec{K}$	Kraft
K	Komplexbildungskonstante
l	Weg
m	molare Konzentration
m	Masse
M	Molekulargewicht
1_N	Ionenkonzentration
N_L	Avogadrosche Konstante
N	Anzahl
$n_{R,i}^*$	Mole von R in einem Mol der Teilchenart i
$\tilde{n}_{R,i}$	Äquivalente von R pro Äquivalent der Teilchenart i
Q	Ladungsmenge
q	Querschnitt
$\vec{R}$	Reibungskraft
R	Komponente
R_N	Nettoimpulsrate
s	Weg
T	Temperatur
T_R	Komponentenüberführungszahl

t_j	Hittorfsche Überföhrungszahl
t	Zeit
u	ungeladenes Teilchen
u	Beweglichkeit
U	Spannung
v_{Gr}	Geschwindigkeit der Grenzschrift
v	Wanderungsgeschwindigkeit
v_R	Komponentengeschwindigkeit
V	Volumen
W	Reibungskoeffizient
z	elektrochemische Valenz

θ	Dissoziationsgrad
κ	spezifische Leitfähigkeit
λ	Einzelionenleitfähigkeit
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
ρ	Kristalldichte
σ	Standardabweichung

1 Einleitung und Problemstellung

Die Aufarbeitung von Reaktorbrennstäben wird heute im technischen Maßstab zur Wiedergewinnung von spaltbarem Material durchgeführt, nachdem ein Abbrand von ca. 1 - 5 % im Reaktor stattgefunden hat. Dieser Prozeß umfaßt die Trennung der Aktiniden von den Spaltprodukten sowie die Auftrennung derselben untereinander. Das wiedergewonnene U-235 sowie Pu-239 wird erneut zu Brennstäben verarbeitet. Abgetrenntes Np-237 und Am-241 z.B. wird als Ausgangsmaterial zur Gewinnung höherer Transurane benötigt. Darüberhinaus wird Am-241 z.B. zur Herstellung von Neutronenquellen verwendet. Diese Aufarbeitung wird heute meist durch flüssig/flüssig Extraktion durchgeführt.

Die am häufigsten verwendeten Extraktionsmittel sind dabei Tributylphosphat (4), Theonyltrifluoroaceton (5) und Methylisobutyl-ke-ton (3).

Diese Methoden können jedoch nur empirisch optimiert werden, da der Großteil der zur Vorausberechnung benötigten physikalisch-chemischen Daten bei den meisten Aktinidenelementen noch unbekannt ist.

Elektrochemische Trennverfahren werden zwar von den verschiedensten Autoren vorgeschlagen (7,8,19,20,33,50), zur praktischen Anwendung ist jedoch bislang noch kein Verfahren gekommen, obwohl in jüngster Zeit durch Bilal (58) bereits gesamte Trennvorgänge hypothetisch aufgezeigt werden.

Während bei der einen Gruppe dieser Trennverfahren die unterschiedlichen Abscheidungspotentiale der Ionen ausgenützt werden, will die zweite die Auftrennung durch die verschiedenen Ionenbeweglichkeiten im elektrischen Feld erzielen.

Für die letztere Gruppe ist eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden vorgeschlagen worden, wobei es sich zum Teil um Verfahren handelt, welche die Ionenbeweglichkeit mit anderen Trennmetho-den zu kombinieren versuchen (z.B. Papierionophorese).

Besonders ist hierbei das Verfahren der Gegenstromelektrolyse zu erwähnen, welches als elektrochemische Trennmethode ursprünglich zum Zwecke der Isotopenanreicherung (26) entwickelt wurde und erst in jüngster Zeit auch für die Aktinidentrennung herangezogen wird (31-33,58).

Zur Beurteilung der Trennverfahren dienen zwei Kriterien: Einerseits hat das Verhältnis der gewonnenen Substanzmenge zur aufgewandten Energie möglichst groß zu sein, andererseits muß die Vorausberechenbarkeit des Trennprozesses für eine beliebige Lösungszusammensetzung gegeben sein, damit eine rechnerische Optimierung der Verfahren durchführbar ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die bekannten elektrochemischen Verfahren unter diesem Gesichtspunkt überprüft werden.

Aus dieser kritischen Überprüfung heraus waren dann die Möglichkeiten für ein Trennverfahren aufzuzeigen, das die erwähnten zwei Faktoren zur Beurteilung optimal erfüllt.

Die Vorausberechenbarkeit der Effektivität einer Trennung ist nur bei Kenntnis der Daten der Transportvorgänge gegeben. Bis auf wenige Ausnahmen sind diese aber bei den Aktiniden bislang noch unbekannt.

Die wesentlichen Schlüsselgrößen für eine Berechnung des Trennfaktors sind die Einzelionenleitfähigkeiten in dem entsprechenden System.

Zwar lassen sich diese unter gewissen Voraussetzungen allein aus Leitfähigkeitsmessungen berechnen (57). Für die überwiegende Mehrzahl der Fälle jedoch sind dazu kombinierte Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen notwendig.

Die Bestimmung der Überführungszahlen wird dabei am vorteilhaftesten nach der Methode der wandernden Grenzschicht durchgeführt, da diese die genauesten Werte liefert (41).

Die auf diese Weise gewonnenen Einzelionenleitfähigkeiten gelten streng genommen bei endlicher Konzentration nur in dem System, in dem sie gemessen wurden. Für die Vor-ausberechnung einer Trennung ist es jedoch notwendig, daß diese Einzelionenleitfähigkeiten auch bei einer Änderung der Umgebungskonzentration bzw. Zusammensetzung zumindest in erster Näherung zu verwenden sind. Daher muß überprüft werden, innerhalb welcher Fehlergrenzen der Kohlrausche Satz auch bei endlichen Konzentrationen Gültigkeit hat.

Das zweite Kriterium bei einem Trennverfahren, das die freie Ionenwanderung im elektrischen Feld ausnutzt, dürfte im wesentlichen durch zwei Gesichtspunkte bestimmt werden. Zum einen sollte die Konzentration der Fremdionen in der Lösung so gering wie möglich gehalten werden, da diese auch am Stromtransport beteiligt sind. Der von diesen transportierte Stromanteil ist aber in bezug auf den Trenn-effekt als verloren anzusehen.

Zum zweiten wird die Trennung umso günstiger verlaufen, je größer die Beweglichkeitsunterschiede der zu trennen-den Ionen sind. Der optimalste Fall dürfte gegeben sein, wenn es sich um entgegengesetzt geladene Spezies handelt. Eine Änderung des Ladungsvorzeichens eines Ions läßt sich durch Komplexbildung leicht erreichen. Besonders beim Uran und den Transuranelementen sind Daten über die Stabilität und die Bildung von Komplexen in ausreichendem Maße bekannt (38).

Die Aktiniden treten alle in mehreren Wertigkeitsstufen auf, die unterschiedliche Komplexbildungstendenzen zei-

gen (63). Bei entsprechender Auswahl der Wertigkeitsstufen und des Komplexbildners sollten sich daher die bei der Kernbrennstoffaufarbeitung auftretenden Elemente in unterschiedliche Ladungszustände bringen lassen.

Unter Ausnützung dieser Möglichkeiten sollte schließlich eine Trennapparatur entwickelt werden, die unterschiedlich geladene Ionen nach dem Prinzip der freien Ionenwanderung beim Anlegen eines elektrischen Feldes trennt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war ein Aufzeigen einer möglichen elektrochemischen Trennung und der ihr zugrundeliegenden Prinzipien. Daher sollte die Apparatur mit einer Modellsubstanz entwickelt und getestet werden. Ein Arbeiten mit Transuranen oder einer Brennstablösung sollte dabei wegen der mit erheblichem Arbeitsaufwand verbundenen 'Glove-Box-Technik' vermieden werden.

2 Die Kernbrennstoffaufarbeitung

2.1 Die klassischen Aufbereitungsverfahren

Die verschiedenen bekannten Aufbereitungszyklen für abgebrannte Kernbrennstoffe, also einerseits die Trennung von Uran und Plutonium von den Spaltprodukten und andererseits die Trennung dieser Elemente voneinander, nutzen alle die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen Wertigkeitsstufen aus. So ist z.B. das Uranylion erheblich stabiler und daher auch mit schwächeren Oxydationsmitteln herstellbar, als das entsprechende Plutonylion. Hingegen wird bei einer Reduktion die dreiwertige bzw. vierwertige Oxydationsstufe beim Plutonium erheblich leichter erreicht, als beim Uran. Die ältesten Aufbereitungszyklen nutzen diese Tatsachen neben Mitfällungserscheinungen bereits aus. Erwähnenswert sind hier besonders der von Levine und Seaborg (1) beschriebene LaF_3 - Zyklus sowie der BiPO_4 - Zyklus von Thompson und Seaborg(2).

Neben die Mitfällungszyklen sind später in erster Linie Aufbereitungszyklen getreten, die auf der flüssig/flüssig Extraktion basieren.

Auch bei diesen werden die unterschiedlichen Wertigkeitsstufen neben anderen physiko-chemischen Daten ausgenutzt. Erwähnenswert sind hier vor allen Dingen der Redoxprozeß (3), der mit Methyl-isobutyl-keton als Extraktionsmittel arbeitet, der Purexprozeß (4), der Tributylphosphat verwendet und schließlich ein Aufbereitungsprozeß, der Theonyltrifluoroacetone zur Extraktion benutzt(5).

Die dritte große Gruppe der klassischen Aufbereitungszyklen basiert auf dem Ionenaustausch. Hier kann man z.B. die Tatsache ausnützen, daß Transurane in konzentrierten

Mineralsäuren anionische Komplexe bilden. Darüber hinaus hat man festgestellt, daß die Stärke der Adsorption von der jeweils vorliegenden Oxydationsstufe abhängig ist(63). So lassen sich verschiedene Transurane nacheinander aus einer Säule eluieren, ähnlich der Trennung der seltenen Erden. Wegen der sehr hohen Strahlungsbelastung bei Kernbrennstablösungen haben sich jedoch Aufarbeitungszyklen mit Ionenaustauschern nicht bewährt. Diese werden daher in erster Linie zur Reinigung der Transurane im Labor verwendet.

2.2 Möglichkeiten für elektrochemische Aufarbeitungen von Kernbrennstoffen

Während die im vorigen Kapitel geschilderten Aufarbeitungszyklen in breitem Ausmaß Anwendung finden, sind die im folgenden zu behandelnden Methoden zur Zeit nur als Vorschläge für künftige Aufarbeitungszyklen zu werten.

Dies liegt im wesentlichen an der Schwierigkeit der Vor-ausberechnung der Prozesse, da die entsprechenden physikalisch-chemischen Daten der Transurane bislang zum großen Teil noch unbekannt sind. Andererseits spielen aber auch die zur Zeit noch sehr hohen Stromkosten sowie apparative Schwierigkeiten für die mangelnde Erprobung eine wesentliche Rolle.

2.2.1 Trennung durch elektrolytische Abscheidung

Versuche zur Abtrennung des Plutoniums von den anderen Elementen durch elektrolytische Abscheidung wurden bereits im Rahmen des Manhattan-Projektes und O.A.Cook (6)

durchgeführt. Eine Trennung Plutonium-Uran kam bei diesen Untersuchungen nicht zustande. Später konnte Samartseva (7) zeigen, daß Uran, Neptunium und Plutonium durch Elektrolyse aus Salpetersäure bei Variation des pH-Wertes getrennt werden können. Er beschreibt in jüngster Zeit auch Elektrolysen zur Plutonium-Uran Trennung aus Ameisensäure, Zitronensäure und Ascorbinsäure (8). Neben einer Abscheidung auf Platin, wie in der zitierten Arbeit beschrieben wird, sind im gleichen Zusammenhang noch die Versuche von Rein et al. (9) zur Abscheidung an einer Quecksilberkathode aus Salzsäure, sowie von Porter (10) zur Abscheidung von Plutoniummetall an einer Quecksilberkathode aus Dimethylsulfoxid zu erwähnen.

Für die Abscheidung von Uran aus den verschiedensten Medien sind in der Literatur ebenfalls eine große Anzahl von Verfahren erwähnt.

2.2.2 Trennung durch Wanderung im elektrischen Feld

Die zweite große Gruppe der Trennmethode basiert auf der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen im elektrischen Feld. Nach Preetz (12) unterscheidet man zwischen Elektrophorese und Ionophorese. Bei ersterer handelt es sich um die Trennung kolloidaler und hochmolekularer Teilchen, während bei dem zweiten Verfahren kleine Ionen definierter Ladung getrennt werden sollen.

2.2.2.1 Trennung durch Ionophorese nach der Methode der wandernden Grenzschicht

Das erste wichtige ionophoretische Trennverfahren basiert auf der Methode der wandernden Grenzfläche. Die Entwicklung geht von Kendall et al. aus (13), der versuchte, Isotope

durch Ionenwanderung entsprechend den theoretischen Aussagen von Lindemann (11) anzureichern. Die Trennung selbst wurde in einem mit Agar-Agar gefüllten Rohr durchgeführt. Die Füllung sollte eine Strömungsstabilisierung hervorrufen. Zwar gelang es Kendall noch nicht einen Wanderungsunterschied bei verschiedenen Isotopen festzustellen, später konnten Martin und Everaerts (15) jedoch nach diesem Verfahren in engen Kapillaren organische Anionen trennen.

Tiselius (16) hat dann eine Methode entwickelt, bei der auf den strömungsstabilisierenden Träger verzichtet wird. Er bringt die zu trennende Mischung in den unteren Teil eines U-Rohres und überschichtet auf beiden Seiten mit einer spezifisch leichteren Pufferlösung. Darüber hinaus arbeitet er zur Vermeidung von Thermokonvektion beim Dichtemaximum des Wassers und läßt den Grundelektrolyten zur Verkürzung der Wegstrecke der Wanderungsrichtung entgegenströmen. Die Methode erzielt eine Stabilisierung der sich zwischen Trenngemisch und Pufferlösung ausbildenden Grenzschicht in erster Linie durch den Dichteunterschied der Lösungen. Nach der Definition von Preetz (12) handelt es sich bei den Messungen von Tiselius (16) allerdings um elektrophoretische Untersuchungen, da dieser sich in erster Linie mit der Wanderung hochmolekularer organischer Stoffe, z.B. Proteine, befaßt hat. Auch MacInnes und Longworth (17) haben dieses Verfahren zur Messung in bestimmten Puffersystemen herangezogen.

2.2.2.2 Zonenionophorese

Die Nachteile der im vorigen Kapitel beschriebenen freien Ionophorese liegen in den nur schwer zu vermeidenden Konvektionsströmungen des Elektrolyten. Daher stabilisiert man bei der Zonenionophorese durch feine Kapillaren und poröse Trägermaterialien wie z.B. Papier oder Kieselgur.

Je nach dem gewählten Spannungsbereich spricht man von Nieder- bzw. Hochspannungselektrophorese. Der Trenneffekt auf Grund der verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen im elektrischen Feld wird bei diesen Verfahren z.B. bei der Verwendung von Papier als Trägermaterial noch durch einen Chromatographieeffekt unterstützt.

Bei der Hochspannungselektrophorese erzielt man zwar wegen der höheren Feldstärke schnellere Trennungen, dafür ist aber der Wärmeentwicklung in den Lösungen erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken.

Die Methoden erzielen zwar gute Trennungen, die Substanzmengen bleiben jedoch im Spurenbereich, so daß es sich mehr um ein analytisches als um ein präparatives Verfahren handelt.

Entsprechende Apparaturen zur Papierionophorese werden z.B. bei Consden (18) beschrieben.

Die Anwendung der Methode zur Trennung von Transuranen ist bei Clanet (19) zu finden. Die Trennung des Uranylions von den Transuranen im essigsäuren Medium bei verschiedenen pH-Werten hat Marcu untersucht (20). Verschiedene Komplexbildnermischungen wurden auch von Bilal (21) für die hochspannungselektrophoretische Trennung von Uran und Plutonium herangezogen.

Die Schnelligkeit des Verfahrens wird besonders von Ohyoshi (22) hervorgehoben, der z.B. Spaltprodukte innerhalb von 4 Minuten auftrennt, dabei allerdings ausdrücklich auf den spurenanalytischen Charakter der Methode verweist.

Daneben wird die Papierionophorese zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten auch der Transurane herangezogen.

2.2.2.3 Elektrochromatographie

Eine noch bessere Auftrennung als bei der im vorigen Kapitel beschriebenen Papierionophorese kann erzielt werden, wenn man die elektrische Spannung quer zur chromatographischen Fließrichtung anlegt. Dieses der zweidimensionalen Chromatographie ähnliche Verfahren wurde von Graßmann (24) entwickelt.

2.2.2.4 Die trägerfreie Durchflußionophorese

Die Methode ist mit der Elektrochromatographie vergleichbar. An die Stelle der Trägermedien Papier und z.B. organische Phase tritt hier ein dünner Film des Leitelektrolyten, in dem die Trennung erfolgt. Dieser wird zwischen zwei gekühlten Glasplatten im Abstand von ca. 0,5 mm erzeugt. Der Leitelektrolyt strömt quer zur elektrischen Stromrichtung. Im Aufrechterhalten einer gleichmäßigen und laminaren Strömung liegt hierbei die apparative Hauptschwierigkeit der u.a. von Preetz und Pfeifer (25) vervollkommenen Methode. Zur Trennung von Transuranen ist dieses Verfahren bisher nicht herangezogen worden.

2.2.2.5 Die Gegenstromionophorese

Sind die Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten der zu trennenden Ionen nur gering, so müssen die Trennstrecken sehr stark ausgedehnt werden. Um die Apparaturen relativ klein zu halten, wurde daher von Brewer (26) das Gegenstromprinzip entwickelt. Bei diesem läßt man entgegen der Wanderungsrichtung der zu trennenden Ionen einen Elektrolyten strömen. Die Strömungsgeschwindigkeit wird dabei so gewählt, daß die Wanderung der Ionen auf Grund des angelegten elektrischen Feldes gerade kompensiert wird.

Zur Stabilisierung sind die verwendeten Zellen in dem Teil,

in dem die Trennung erfolgt, auch bei diesem Verfahren mit einem Träger gefüllt(26). Häufig wird die Trennung auch in gebündelten Kapillaren (27) durchgeführt.

Durch Wagener(59) ist ein sog. elektrolytischer Trog entwickelt worden, der mit Dia/phragmen in viele einzelne Bereiche unterteilt ist. Nach einer Anlaufphase stabilisiert sich das Verfahren selbsttätig, da es zur Ausbildung von scharfen Feldstärkesprüngen entlang der Trennzelle kommt. Geringe Schwankungen in der Gegenstromgeschwindigkeit werden bei diesem Verfahren ohne äußeren Eingriff ebenfalls wieder eliminiert.

Schließlich werden auch Trennungen in dünnen Flüssigkeitsschichten durchgeführt(30).

Die wichtigsten apparativen Schwierigkeiten liegen bei allen diesen Verfahren in der Kühlung der Apparaturen und in der Erzeugung eines konstanten Gegenstromes.

Die Anwendung der Methode auf eine Trennung des Uran von den Aktiniden aber auch für die Trennung der Aktiniden untereinander wurde von Bilal et al. entwickelt.(32,58) Dabei wurde zunächst versucht, die Messungen und Trennprozesse, die auf papierionophoretischem Gebiet zur Trennung von Uran und Plutonium entwickelt wurden, auf die gegenstromionophoretische Trennung zu übertragen. Der Verfasser konnte dabei die von ihm selbst mit der Papierionophorese durchgeführten Versuche bestätigen. Später wurden die Untersuchungen auch auf andere Trennprobleme aus dem Gebiet der Transurane übertragen. In jüngster Zeit werden von Bilal et al. bereits komplette Trennzyklen für die Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe unter Verwendung dieser Methode vorgeschlagen (58).

2.3 Kritik an den elektrochemischen Trennmethode

Die in den vorigen Kapiteln aufgeführten elektrochemischen Methoden sind teilweise für die Aktinidentrennung herangezogen worden. Auch die im Rahmen dieser Arbeit besonders interessierende Trennung des Urans von den Aktiniden und von anderen Elementen wurde mit einigen der beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Zum Vergleich der erwähnten Trennmethode sind Kriterien wie z.B. die erzielte Ausbeute im Verhältnis zu einem bestimmten Energiebedarf, der apparative Aufwand des Verfahrens und die Möglichkeit der Vorausberechnung der Effektivität zu berücksichtigen.

Mit Ausnahme der Gegenstromionophorese handelt es sich bei allen erwähnten Verfahren um qualitative Methoden. Ein Vergleich unter dem Gesichtspunkt des Energieaufwandes ist also in diesen Fällen unangebracht.

Bei dem Verfahren der Gegenstromionophorese werden in jüngster Zeit (58) explizite Angaben über die benötigte Energiemenge zur Erzielung einer bestimmten Trennung gemacht. Auf diesen Fall wird in einem späteren Teil der Arbeit (Kap. 5.2) noch eingegangen werden.

Der zweite wesentliche Gesichtspunkt ist in der Konstruktion der Trennzelle sowie in der Störanfälligkeit des Verfahrens zu suchen. Dieser sei im vorliegenden Fall an Hand der Gegenstromionophoresis betrachtet.

Bei der gegenstromionophoretischen Trennung spielt die Erwärmung der Apparatur aufgrund der sehr hohen angelegten Spannung eine wesentliche Rolle, die eine sehr intensive Kühlung wegen der notwendigen Wärmeabführung unbedingt er-

forderlich macht. Eine solche ist umso einfacher zu realisieren, je größer das Verhältnis der Oberfläche der Trennlösung zu ihrem Volumen ist. Bilal hat daher ausgehend von einem Kapillartrennrohr eine Kapillartrennkammer entwickelt (60), erwähnt jedoch ausdrücklich, daß es auch noch in einem geschlossenen Kapillartrennrohr durch Erwärmung zu einer Gasblasenbildung kommen kann, die den Betrieb der Meßzelle unterbrechen würde. (61).

Daher werden Messungen von ihm meist in dem auf Wagener zurückgehenden elektrolytischen Trog durchgeführt (59). Dieser hat zwar keine so hohe spezifische Kühlleistung wie das Trennrohr, ist dafür aber nach einer Seite hin offen, damit durch Überhitzung sich bildende Gasblasen entweichen können.

Die spezifische Kühlleistung beträgt bei diesen Trennzellen ca. 2 W/cm^2 (29). Durch sie soll die sich einstellende Temperaturdifferenz von ca. 45°C zwischen Kühlwasser und Elektrolytlösung ausgeglichen werden. Bei einer zuzuführenden Wärmemenge in dieser Größenordnung muß daher ein eventuell kurzfristiger Ausfall des Kühlsystems innerhalb kürzester Zeit zum Zusammenbruch der Trennung führen. Eine störungsempfindliche Apparatur wird sich daher nur schwer konstruieren lassen.

Als drittes wesentliches Kriterium zur Beurteilung der verschiedenen Trennmethoden wurde eingangs die Möglichkeit der Vorausberechnung ihrer Effektivität erwähnt. Bei allen beschriebenen elektrochemischen Trennmethoden sind Ausbeuteberechnungen nur empirisch durchführbar. Eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf ein anders zusammengesetztes System ist in keinem Fall möglich, da es sich bei den beobachteten "Ionenbeweglichkeiten" nie um eine freie Wanderung handelt. In jedem Fall spielen Wandeffekte oder Wechselwirkungen mit der Materie, in der die Trennungen durchgeführt werden, eine entschei-

dende Rolle. Meist sind es Kapillarkräfte, die sich der Kraftwirkung entlang des elektrischen Feldes überlagern. Bei der Messung unter Verwendung von Diaphragmen (31) erfolgt bedingt durch elektroosmotische Kräfte noch eine zusätzliche Verschiebung des Lösungsmittels in Richtung auf eine Elektrode. Die Komplexheit eines solchen Vorganges aber läßt sich z.Zt. noch nicht befriedigend theoretisch erfassen.

Kunkel und Tiselius (34,35) waren der Ansicht, man könnte die so veränderte Beweglichkeit der Ionen durch die Einführung eines Weglängenparameters mit den Werten bei der freien Ionenwanderung vergleichen. Dieser Parameter sollte ihrer Meinung nach eine Materialkonstante des jeweiligen Trägermaterials darstellen. Dies konnte jedoch experimentell widerlegt werden (36). Es zeigte sich, daß z.B. auch die Größe und Ladung der Ionen, sowie die Faserrichtung des Trägermaterials einen wesentlichen Einfluß haben.

Eine Vorausberechnung des Trenneffektes bei der Variation von Versuchsbedingungen ist daher bei diesen Verfahren auch dann nicht möglich, wenn die entsprechenden freien Ionenbeweglichkeiten bekannt sind, so daß man auf die Empirie angewiesen bleibt, was sich wegen des damit verbundenen Zeitaufwandes als sehr nachteilig erweist.

Bei Messungen im elektrolytischen Trog (59) sind außerdem auf Grund der erwähnten großen Temperaturdifferenzen zwischen Elektrolyt und Kühlmittel Konvektionsströmungen nicht vermeidbar. Dadurch werden sich eventuell auch unter gleichen Bedingungen durchgeführte Messungen untereinander stark unterscheiden.

Die vom präparativen Standpunkt aus betrachtete günstigste Trennmethode, die Gegenstromionophorese, ist neben dem oben erwähnten Nachteil noch mit einem weiteren ungünstigen Moment benaftet. Der Gegenstrom, der die Bewegung der zu trennenden Teilchen auf Grund des elektrischen Feldes

gerade kompensieren soll, besteht selbst aus einem Elektrolyten. Dieser ist ebenfalls am Stromtransport beteiligt. Wegen des großen Überschusses an Gegenstromelektrolyten wird der größte Teil des Stromes also von diesem transportiert werden. Dieser Stromanteil ist somit für die Trennung verloren. Da die benötigte Strommenge zur Erzielung einer bestimmten Trennwirkung einen wesentlichen Faktor bei der Beurteilung derselben darstellt, ist dieses Verfahren, zumindest vom wirtschaftlichen Standpunkt aus, wenig effektiv.

2.4 Folgerungen

Wie oben gezeigt wurde, liegt eine der Hauptschwierigkeiten der bekannten Verfahren in der empirischen Ermittlung der Trennfaktoren. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, ein Trennverfahren zu entwickeln, welches auf der freien Ionenwanderung beruht. In diesem Falle können dann bekannte Werte von Überföhrungszahlen und Leitfähigkeiten für die Vorausberechnung eines Trennfaktors herangezogen werden.

Da jedoch bei einer freien Wanderung wegen des häufig nicht sehr großen Unterschiedes in den Beweglichkeiten der Kationen und Anionen untereinander eine unter Umständen sehr groß dimensionierte Trennapparatur notwendig wäre, sollten die zu trennenden Ionen durch entsprechende Komplexbildung in entgegengesetzte Ladungszustände gebracht werden.

Die Methode baut auf den Überlegungen von Tiselius auf (16), verzichtet jedoch im Gegensatz zu diesem auf den der Stabilisierung dienenden Grundlektrolyten und den Gegenstrom.

Für eine Vorausberechnung der Trennfaktoren sind zunächst die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen zu bestimmen bzw. aus der Literatur zu entnehmen. Dann ist zu zeigen, daß

sich die Leitfähigkeit des zu trennenden Gemisches innerhalb der Fehlergrenzen der entsprechenden Messungen additiv aus den Einzelionenleitfähigkeiten der zu trennenden Ionen zusammensetzt. Nur unter der letzten Voraussetzung besteht nämlich die Möglichkeit, Daten aus der Literatur für Vorausberechnungen zu verwenden.

2.5 Auswahl des Systems

Die in der vorliegenden Arbeit durchzuführende Untersuchung zur Trennung von Transuranen und Uran auf der Basis der freien Ionenwanderung erfordert zunächst die Anwendung eines Modellsystems. Dadurch könnte auf die mit erheblichem Arbeitsaufwand verbundene "Glove-Box-Technik" verzichtet werden.

Da ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens in der durch Komplexbildung hervorgerufenen unterschiedlichen Ladung der zu trennenden Ionen bestehen soll, müssen zunächst möglichst stabile anionische Komplexe höherwertiger Kationen zur Simulierung der Transuranelemente gesucht werden.

3 Einführung in die theoretischen Grundlagen

3.1 Ionenwanderung im elektrischen Feld

Der Betrag K_j der beim Anlegen eines homogenen elektrischen Feldes der Stärke $\vec{E}$ auf ein Ion j der elektrochemischen Valenz z_j in einer Elektrolytlösung wirkenden Kraft $\vec{K}_j$ ergibt sich zu:

$$K_j = |z_j| \cdot e_0 \cdot E \quad (1)$$

(e_0 : Elementarladung)

Bedingt durch die Zusammenstöße des Ions j mit den Lösungsmittelmolekülen wirkt dieser Kraft $\vec{K}_j$ eine Reibungskraft $\vec{R}_j$ entgegen. Aus beiden resultiert eine gleichförmige Wanderungsgeschwindigkeit des Ions vom Betrag v_j :

$$v_j = \frac{|z_j| \cdot e_0 \cdot E}{W_j} \quad (2)$$

(W_j : Reibungskoeffizient)

Der Quotient aus der Wanderungsgeschwindigkeit und der Feldstärke E wird bekanntlich als Beweglichkeit u_j definiert:

$$u_j = \frac{v_j}{E} = \frac{|z_j| \cdot e_0}{W_j} \quad (3)$$

Betrachtet man nun eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend zum Lösungsmittel gedachte Ebene mit dem Querschnitt q , so ergibt sich für die Ladungsmenge Q_j , die von den Ionen der Art j über diese Ebene transportiert wird:

$$Q_j = I_j \cdot t = e_0 \cdot q \cdot v_j \cdot N_j \cdot |z_j| \cdot t \quad (4)$$

1N_j ist hierbei die Konzentration der Ionenart j in der Elektrolytlösung. Berücksichtigt man Gl.(3), so ergibt sich für den von der Ionenart j transportierten Strom:

$$I_j = e_0 E \cdot q \cdot ^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j \quad (5)$$

Da sich der Gesamtstrom I durch Summierung der Teilströme I_j ergibt, folgt für die Stromdichte:

$$i = \frac{I}{q} = e_0 E \cdot \sum_j ^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j \quad (6)$$

Schreibt man das Ohmsche Gesetz als $i = \kappa \cdot E$, so folgt aus Gl. (6) für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\kappa = e_0 \cdot \sum_j ^1N_j \cdot |z_j| \cdot u_j \quad (7)$$

Berücksichtigt man die Definition der Faradayschen Konstanten $F = e_0 \cdot N_L$ (N_L : Avogadro'sche Konstante) und führt an Stelle der Ionenkonzentration 1N_j die molare Konzentration m_j der Ionenart j ein ($^1N_j = m_j \cdot N_L$) so ergibt sich

$$\kappa = F \cdot \sum_j |z_j| \cdot m_j \cdot u_j = \sum_j c_j \cdot \lambda_j \quad (8),$$

wobei $c_j = m_j \cdot |z_j|$ die Äquivalentkonzentration ist und $\lambda_j = F \cdot u_j$ als Einzelionenleitfähigkeit bezeichnet wird. Liegt nur ein Elektrolyt in der betrachteten Lösung vor, so geht Gl. (8) über in

$$\kappa = c \cdot \Lambda \quad (9)$$

wobei Λ die Äquivalentleitfähigkeit ist.

3.2 Die Hittorfsche Überföhrungszahl

Die Hittorfsche Überföhrungszahl t_j wird definiert als das Verhöltnis des von der Ionenart j transportierten Stromes I_j zum Gesamtstrom I . Unter Berücksichtigung von Gl. (5), (6), (7) und (8) kann man schreiben:

$$t_j = \frac{I_j}{I} = \frac{N_j |z_j| \cdot u_j}{\sum_j N_j |z_j| u_j} = \frac{c_j \cdot \lambda_j}{\sum_j c_j \lambda_j} \quad (10)$$

Für den Sonderfall eines binären, vollständig dissoziierenden Elektrolyten ergibt sich dann

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\Lambda} \quad (11)$$

Durch die Kombination von Leitfähigkeits- und Überföhrungsmessungen lassen sich unter den getroffenen Voraussetzungen die Einzelionenleitfähigkeiten berechnen.

3.3 Das Komponentensystem

Die in den vorigen Kapiteln betrachteten ionenspezifischen Größen sind nur im Falle von starken oder schwachen binären Elektrolyten, bei letzteren auch nur näherungsweise, aus den Meßgrößen direkt bestimmbar. Für die Erfassung in mehr als zwei Ionensorten zerfallender Elektrolyte war daher die Einführung einer allgemeinen Theorie unerläßlich. Hierzu wurde der Begriff der Ionenkomponente eingeföhrt. Hierunter versteht man den Ionenbildenden Teil eines Elektrolytmoleküls, gleichgültig ob oder in welchem Ausmaß er tatsächlich in der Lösung vorliegt. Bedingung ist hierbei die additive Aufbaumöglichkeit der Teilchenarten aus den Ionenkomponenten. Darüberhinaus soll-

ten die Komponenten so gewählt werden, daß sie die kleinsten jeweils in Lösung vorkommenden Bausteine des Elektrolyten sind.

3.3.1 Die Komponentenüberführungszahl

Die Komponentenüberführungszahl kann in Analogie zur Hittorfschen Überführungszahl definiert werden (64):

$$\tau_R \equiv \frac{I_R}{I} \quad (12)$$

I_R ist hierbei der formale Strom, der von der Komponente R im elektrischen Feld über die definierte hypothetische Ebene transportiert wird. Die Komponente R soll nun in Lösung in i Teilchenarten vorkommen, und zwar in Form von j Ionen- und u ungeladenen Teilchenarten, wobei letztere in den Solvathüllen der verschiedenen Ionen transportiert werden.

Während der Zeit t werden

$$N_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i N_i \cdot n_{R,i}^* \quad (13)$$

Komponenteneinheiten über die Bezugsebene transportiert. Hierbei ist N_i die Nettozahl der die Komponente beinhaltenen Teilchen der Art i , die die Bezugsebene in der Zeit t überqueren. $n_{R,i}^*$ ist die Anzahl der Mole der Ionenkomponente R in einem Mol der Teilchenart i und z_R ist die elektrochemische Valenz, die die Komponente besitzen würde, wenn sie ional vorläge. Der Faktor $z_R/|z_R|$ sorgt dafür, daß N_R positiv ausfällt, wenn der Nettotransport in diejenige Richtung erfolgt, in die R als Ion wandern würde.

Für die entsprechende formale Komponentenladung ergibt sich:

$$Q_R = |z_R| \cdot N_R \cdot e_0 \quad (14)$$

und daraus für den Komponentenstrom:

$$I_R = \dot{Q}_R = \dot{N}_R |z_R| \cdot e_0 = z_R e_0 \cdot \sum_i \dot{N}_i n_{R,i}^* \quad (15)$$

Berücksichtigt man, daß in Analogie zu Gl.(4) und Gl.(8) gilt:

$$|z_R| n_{R,i}^* \dot{N}_i = c_i \cdot N_L \cdot q \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot v_i = c_i \cdot N_L \cdot q \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot |v_i| \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \quad (16)$$

wobei c_i die Äquivalentkonzentration der Teilchenart i und $\tilde{n}_{R,i}$ die Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent der Teilchenart i ist, so folgt für den Komponentenstrom

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot F \cdot q \cdot \sum_i c_i \cdot v_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \quad (17)$$

Für die Komponentenüberföhrungszahl ergibt sich dann aus Gl. (12), (17) und (6) :

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot v_i}{\sum_j c_j \cdot v_j} \quad (18)$$

bzw. bei Berücksichtigung von Gl.(7) und (8):

$$T_R = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot \lambda_i}{\sum_j c_j \cdot \lambda_j} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot \lambda_i}{\kappa} \quad (19)$$

3.3.2 Die Komponentengeschwindigkeit

Um einen Ausdruck für die Komponentengeschwindigkeit zu gewinnen, erweitert man Gl. (17) mit der Äquivalentkonzentration c_R der Komponente R

$$I_R = F \cdot q \cdot c_R \cdot \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot v_i \cdot \bar{n}_{R,i} \quad (20)$$

Der Ausdruck $\frac{c_i}{c_R} \cdot \bar{n}_{R,i}$ ist hierbei die Wahrscheinlichkeit, die Komponente R in der i-Form anzutreffen. Der Ausdruck

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \bar{n}_{R,i} \cdot v_i = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \bar{n}_{R,i} \cdot |v_i| \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \quad (21)$$

stellt somit einen Mittelwert der Geschwindigkeit der Komponente in den einzelnen i-Formen dar und wird daher als Komponentengeschwindigkeit v_R definiert (der Faktor $z_i/|z_i|$ soll hierbei das Vorzeichen von v_i festlegen).

Berücksichtigt man nun, daß die Komponente R in Lösung in Form von j Ionen- und u ungeladenen Teilchenarten auftreten kann, so läßt sich die Komponentengeschwindigkeit v_R aufspalten:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \left[\sum_j \frac{c_j}{c_R} \cdot \bar{n}_{R,j} \cdot v_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \cdot \bar{n}_{R,u} \cdot |v_u| \cdot \frac{z_u}{|z_u|} \right] \quad (22)$$

Da die Geschwindigkeit der Teilchen u der Mittelwert der Geschwindigkeiten der sie transportierenden Ionen j ist, gilt:

$$v_u = |v_u| \cdot \frac{z_u}{|z_u|} = \sum_j v_{u,j} \cdot \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u} \quad (23)$$

Damit kann der Transport der ungeladenen Teilchen u wieder auf eine Ionenwanderung zurückgeführt werden. In Gl. (23) ist $c_{u,j} = c_j \cdot \tilde{n}_{u,j}$ die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen, die von den Ionen der Art j befördert werden. $z_{u,j}$ ist die Valenz des betreffenden Zentralions und $v_{u,j}$ seine Geschwindigkeit.

Aus der Verknüpfung von Gl. (22) und Gl.(23) ergibt sich:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_j \frac{c_j}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,j} v_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} + \sum_u \frac{c_{R,u}}{c_R} \cdot \sum_j v_{u,j} \cdot \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u} \right] \quad (24)$$

Dividiert man Gl. (24) durch E , so erhält man die Komponentenbeweglichkeit u_R , aus der sich nach $\lambda_R = F \cdot u_R$ sofort die Komponentenleitfähigkeit ergibt:

$$\begin{aligned} \lambda_R &= \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_j \lambda_j \cdot \frac{z_j}{|z_j|} \cdot \frac{c_{R,j}}{c_R} + \sum_u \frac{c_{R,u}}{c_R} \cdot \sum_j \lambda_{u,j} \cdot \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u} \right] \\ &= \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \lambda_i \cdot \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,i} \end{aligned} \quad (25)$$

Durch Kombination von Gl.(25) mit Gl.(19) ergibt sich dann:

$$\lambda_R = \frac{T_R \cdot x}{c_R} \quad (26)$$

3.3.3 Der Übergang zum Hittorf-System

Das spezielle Hittorf-System läßt sich aus dem allgemein gültigen Komponentensystem leicht ableiten.

Im Falle des Vorliegens starker Elektrolyte geht c_R in c_j über. Außerdem wird $\tilde{n}_{R,j} = 1$ und $z_R = z_j$. Da keine ungeladenen Teilchen vorhanden sind, wird aus Gl.(25) $\lambda_R = \lambda_j$, und damit geht Gl.(26) über in

$$T_R = \frac{\lambda_j \cdot c_j}{\kappa} = t_j \quad (27)$$

Betrachtet man einen nur in zwei Ionenarten zerfallenden starken Elektrolyten, so wird $c_R = c_j = c$ und $\kappa = c \cdot \Lambda$, so daß gilt:

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\Lambda} \quad (28)$$

Liegt ein schwacher symmetrischer Elektrolyt vor, so ergibt sich mit $c_R = \frac{c_j}{\Theta} \cdot c$ und $\lambda_R = \Theta \cdot \lambda_j$ aus Gl. (27) mit (25):

$$T_R = \frac{\lambda_j \cdot \Theta}{\Lambda} + \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \cdot \lambda_u \cdot c_u}{c_R \cdot \Lambda} \quad (29)$$

bzw. bei Vernachlässigung des Solvathüllentransportes:

$$t_j = \frac{\lambda_j \cdot c_j}{\kappa} = \frac{\lambda_j \cdot \Theta}{\Lambda} = T_R \quad (29a)$$

3.4 Überführungszahlbestimmung nach der Methode der Grenzschriftwanderung

Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Überführungsmessungen nach der Methode der Grenzschriftwanderung durchgeführt wurden, sei auf die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens kurz eingegangen.

3.4.1 Das Prinzip

In einem Rohr mit bekanntem Querschnitt q werden zwei Elektrolytlösungen überschichtet, die z.B. eine gemeinsame Kationenkomponente C und zwei Anionenkomponenten A und B enthalten. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes E verschiebt sich die Grenzschrift zwischen den beiden Anionenkomponenten in der Zeit t um den Weg l_R in Richtung auf die Anode und nimmt dabei das Volumen $V = l_R \cdot q$ ein, in dem sich vorher die Komponente B befand. Nun ist die Wanderungsgeschwindigkeit v_R der vorauslaufenden Komponente gleich der Wanderungsgeschwindigkeit v_{Gr} der Grenzschrift (64) zwischen den Komponenten A und B:

$$v_R = v_{Gr} = \frac{l_R}{t} = u_R E \quad (30)$$

Mit Gl. (8) und dem Ohmschen Gesetz folgt:

$$\lambda_R = \frac{F l_R q \kappa}{I \cdot t} = \frac{F v_{Gr} q \kappa}{I} \quad (31)$$

Die Komponentenleitfähigkeit kann also aus der Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzschrift erhalten werden. Eine Kenntnis der Konzentration der Lösung ist hierzu nicht erforderlich. Durch Kombination von Gl.(31) mit Gl.(26) folgt:

$$T_R = \frac{c_R F \cdot v_{Gr} \cdot q}{I} \quad (32)$$

Die Bestimmungsgleichung für T_R enthält nur der Messung direkt zugängliche Größen sowie die Faradaysche Konstante.

3.4.2 Der reale Fall

Gl. (32) gilt nur im idealen Fall. Bei einer realen Messung sind Korrekturen anzubringen, die die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels κ_0 und auftretende Volumeneffekte ΔV in den Elektrodenräumen bzw. Lösungsmitteltransporte berücksichtigen, die durch eine Änderung der partiellen Molvolumina der in Gegenrichtung durch die Grenzschicht wandernden Ionen bedingt sind. (39). Es gilt dann

$$T_R = T_{R_{\text{kor.}}} = \frac{T_{R_{\text{beob.}}}}{\left(1 + \frac{\kappa_0}{\kappa_{\text{Lsg}}}\right)} + c \cdot \Delta V \quad (33)$$

Im Falle von $\Delta V \rightarrow 0$ geht Gl.(33) über in

$$T_{R_{\text{beob.}}} = \frac{T_{R_{\text{kor.}}} \cdot (\kappa_{\text{Lsg}} - \kappa_0)}{\kappa_{\text{Lsg.}}} \quad (34)$$

wenn man

$$\kappa_{\text{Lsg.}} = \kappa_0 + \kappa_{\text{kor.}} \quad (35)$$

schreibt, $\kappa_{\text{kor.}}$ ist hierbei der auf die interessierende Ionenart zurückgehende Anteil der spezifischen Leitfähigkeit, während in κ_0 die Anteile des Lösungsmittels enthalten sind.

Aus Gl.(31) und (32) folgt dann mit Gl.(34):

$$\lambda_R = \frac{T_{R_{\text{beob.}}} \cdot \kappa_{\text{Lsg.}}}{c_R} = \frac{T_{R_{\text{kor.}}} \cdot \kappa_{\text{kor.}}}{c_R} \quad (36)$$

Zur Berechnung der Komponentenleitfähigkeiten können also bei Gültigkeit der obigen Voraussetzungen die erhaltenen Meßwerte direkt eingesetzt werden. Eine Lösungs-
mittelkorrektur für die Überföhrungszahl und die spezifische Leitfähigkeit ist in diesem Falle dann nicht erforderlich.

3.4.3 Der Selbststabilisierungseffekt

Voraussetzung für eine Überföhrungszahlmessung nach dem Grenzflächenwanderungsverfahren ist eine bei der Wanderung in elektrischen Feld gegen die Kräfte der Diffusion und Konvektion scharf bleibende Grenzschicht. Für die Komponenten A und B direkt vor und hinter der Grenzschicht gilt also:

$$v_A = v_B \quad (37)$$

bzw. mit Gl. (3):

$$u_A \cdot E_A = u_B \cdot E_B \quad (38).$$

Da $u_A \neq u_B$ folgt für $u_B < u_A$:

$$E_A < E_B \quad (39).$$

Dieser Feldstärkesprung bewirkt, daß z.B. durch Diffusion hinter die Grenzschicht gelangte Ionenkomponenten A wieder in den Bereich der vorauswandernden Lösung gebracht werden und umgekehrt. Ein Maß für die Größe dieses Selbst-

stabilisierungseffektes stellt das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen dar, da nach Gl.(38) und dem Ohmschen Gesetz gilt:

$$\frac{u_A}{u_B} = \frac{\kappa_A}{\kappa_B} \quad (40)$$

Berücksichtigt man die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, so läßt sich die Stabilitätsbedingung für eine scharfe Grenzschicht als

$$\frac{T_{RA}}{T_{RB}} = \frac{c_A \cdot (1 - \frac{\kappa_{0B}}{\kappa_B})}{c_B \cdot (1 - \frac{\kappa_{0A}}{\kappa_A})} \quad (41)$$

schreiben (40).

3.4.4 Die indirekte "moving-boundary" - Methode

Bei einer Messung nach dem Verfahren der indirekten "moving-boundary" - Methode wird die Überführungszahl der nachlaufenden Komponente bestimmt(41). Diese Methode ist dann anzuwenden, wenn ein geeignetes nachlaufendes Indikatorion nicht gefunden werden kann.

Da sich auf Grund der Kohlrausch Bedingung Gl.(41) jedoch die Konzentration der nachlaufenden Lösung im Laufe des Experimentes neu einstellt, muß diese nach Beendigung des Versuches bestimmt werden. Dazu wird ein definiertes Volumen der Lösung direkt hinter der Grenzschicht abgenommen und analysiert. Aus der auf diese Weise gewonnenen Konzentration der nachlaufenden Lösung und der gemessenen Verschiebungsgeschwindigkeit kann mit Gl.(32) dann genau wie beim direkten "moving-boundary" - Verfahren die Überführungszahl berechnet werden.

4 Experimentelle Einzelheiten

4.1. Bestimmung der Überföhrungszahl des $\text{Fe}\gamma$ - Komplexes

4.1.1 Begründung der Auswahl des anionischen Komplexes

Wie in Kap. 2.4.1 ausgeföhrt, sollten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gestellten Aufgaben zunächst mit Hilfe einer Modellsubstanz gelöst werden.

Die Wahl fiel auf den $\text{AeDTE}(\gamma^-)$ Komplex des dreiwertigen Eisens. Dieser Komplex hat eine hohe Stabilitätskonstante ($K = 10^{25}$ bei 20°C) (37) und nach außen eine negative Ladung. Darüberhinaus ist er bräunlich gefärbt, wodurch sich seine Wanderung optisch leicht verfolgen läßt. Schließlich bildet Uran, soweit es als Uranylion vorliegt, auf Grund der sterischen Hinderung nur AeDTE -Komplexe mit einer erheblich geringeren Komplexbildungskonstanten. Für die entsprechenden Komplexe des Plutoniums gilt z.B. für die vierwertige Stufe $K = 5 \cdot 10^{25}$ und für die sechswertige Stufe $K = 2 \cdot 10^{16}$ (38).

Die AeDTE Komplexe haben wegen ihrer räumlichen Ausdehnung schließlich noch den Vorteil, daß sie sich auch bei unterschiedlichen Zentralionen in ihren Beweglichkeiten wahrscheinlich nicht wesentlich unterscheiden werden. Eine Übertragung der hier gewonnenen Erkenntnisse z.B. auf Plutonium (III) oder Am (III) sollte also ohne weiteres möglich sein.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Trennung von Eisen (III) als Modellsubstanz für ein Transuranelement vom Uranylion mit Hilfe der freien Wanderung im elektrischen Feld untersucht. Das Eisen (III) wurde zur Trennung mit AeDTE komplexiert. Da die Einzelionenleitfähigkeiten des $\text{Fe}\gamma$ -Komplexes nicht bekannt sind, mußten diese zunächst bestimmt werden. Mit diesen Werten sollten dann theoretische Voraussagen des Trenneffektes bei verschiedener Lösungszusammensetzung möglich sein.

4.1.2 Vorversuche

Das Problem bei der Bestimmung der Überföhrungszahl des Fe³⁺ Komplexes bestand zunächst in der Suche nach einem geeigneten Indikatorion. Da es sich bei dem zu untersuchenden Komplex um ein relativ großes Teilchen handelt, war zu vermuten, daß seine Beweglichkeit relativ gering sein würde.

Nach Gl.(37) müssen an der Grenzschicht die Wanderungsgeschwindigkeiten der zu untersuchenden Komponente und der Indikator Komponente in der nachlaufenden Lösung gleich sein. Der gesuchte Indikator sollte also entweder aus einer schwach dissoziierenden Substanz bestehen oder ebenfalls relativ große Ionen enthalten.

Die ersten Versuche wurden daher mit Acetationen durchgeführt. Es kam zur Ausbildung von Grenzschichten. Diese erfüllten jedoch eine der Hauptvoraussetzungen zur Überföhrungszahlbestimmung nach dem "moving-boundary"-Verfahren nicht: ihre Wanderungsgeschwindigkeit war nicht konstant.

Auch die Verwendung von Zitronensäure und Bernsteinsäure führte zu keinem anderen Ergebnis.

Daher wurden die AeDTE - Komplexe anderer Metalle (z.B. Kobalt und Nickel) auf ihre Verwendbarkeit überprüft. Die Beweglichkeiten dieser Komplexe sind aber wahrscheinlich derjenigen des zu untersuchenden Ions zu ähnlich. Scharfe Grenzschichten bildeten sich bei diesen Versuchsreihen wegen des daraus resultierenden zu geringen Feldstärke-sprunges nicht aus.

4.1.3 Versuche nach der indirekten "moving-boundary" Methode

Im Gegensatz zur direkten "moving-boundary" Methode konnten in dem zu untersuchenden System Überführungszahlen mit Hilfe der indirekten Methode (41) bestimmt werden.

Als vorauslaufende Lösung wurden zunächst Acetatpuffergemische verwendet. Hierbei konnten befriedigende Ergebnisse erzielt werden. In weiteren Meßreihen wurden auch Citrat- und Oxalatpuffergemische eingesetzt. In allen Fällen kam es zur Ausbildung einer konstant wandernden Grenzschicht.

4.1.4 Apparative Einzelheiten

4.1.4.1 Die Meßzelle und die Elektroden

Abb. 1 zeigt die Apparatur, mit der die ersten Messungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden. Es handelt sich um eine Meßzelle, die es gestattet, Versuche nach dem aufsteigenden Verfahren durchzuführen. Die Meßstrecke besteht aus einem KPG - Rohr mit 4 mm Innendurchmesser. Die Grenzschicht wird am KPG - Schwalbenschwanzhahn (Innenbohrung 4 mm) erzeugt.

Nach Beendigung der Messung wird die gesamte über die gedachte Trennebene an Schwalbenschwanzhahn gewanderte Lösung abgelassen und die Konzentration des interessierenden Fe_y - Komplexes bestimmt.

Dieses Verfahren setzt die Homogenität der über die gedachte Trennebene gewanderten Lösung voraus und geht von einer in Vergleich zum Laborsystem ruhenden Bezugsebene aus. Es konnte aber im Laufe der Versuchsreihen gezeigt werden, daß bei einer genügenden Meßdauer ($t > 5h$) wegen des relativ großen Fehlers der Konzentrationsbestimmung ($\Delta c / c \approx 2\%$)

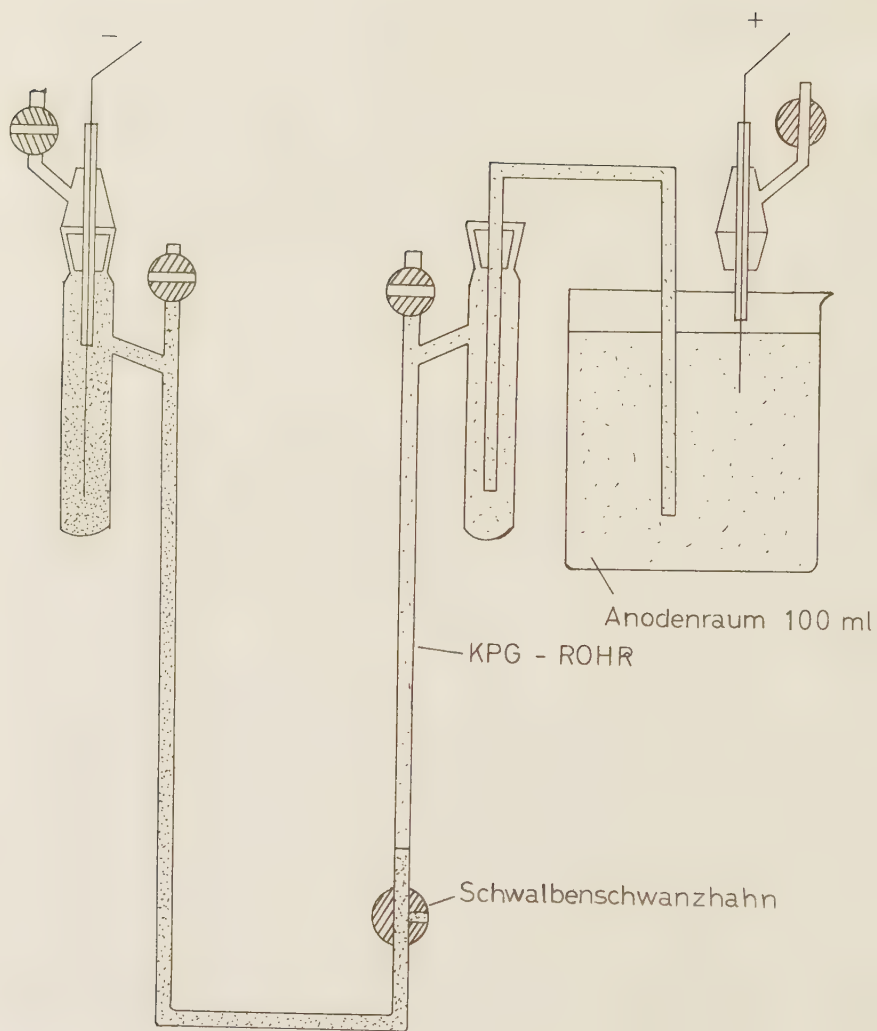


Abb. 1

beide oben gemachten Annahmen erfüllt sind. Eine Abhängigkeit der gefundenen Überföhrungszahlen von der Zeit des Versuches oder der verwendeten Stromstärke konnte dann nicht mehr festgestellt werden.

Als Elektroden wurden im geschlossenen Kathodenraum eine Ag/AgCl - Elektrode und im offenen Anodenraum eine Platinelektrode verwandt. Der Anodenraum war über einen Heber mit einem 100 ml Vorratsgefäß verbunden, in dem sich die Elektrode befand.

Der Kathodenraum war nicht mit der zu untersuchenden Lösung sondern mit einer Natriumnitrat - Lösung gefüllt. Dadurch konnte ein Gasen der Elektrode verhindert werden.

4.1.4.2 Konstanthaltung der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen liegt in wässrigen Lösungen bei durchschnittlich $5 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ (41). Die Genauigkeit der durchgeführten Konzentrationsbestimmung des Fe γ - Komplexes liegt aber nur bei $\pm 2\%$. Aus diesem Grunde wurde lediglich der Arbeitsraum mit Hilfe einer Raumklimabox auf $T = (25 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert.

4.1.4.3 Die Messung der geflossenen Ladungsmenge

Da Überföhrungszahlen nach Gl. (32) der geflossenen Ladungsmenge bzw. dem Strom proportional sind, wurde bei den Messungen mit einem Stromkonstanter gearbeitet. Beide verwendeten Bautypen (Fa. North-Hills Electronics Typ CS 120 ; Fa. Hewlett Packard Typ 6186 B) zeigten Schwankungen der eingestellten Stromstärke von $\Delta I/I \sim 1\%$. Die Messung des Stromes erfolgte mit einem Mikroampere-meter (Fa. Marek , Typ DX 1) (Genauigkeit $\pm 0,03\%$).

Die zur Berechnung der geflossenen Ladungsmenge benötigte Zeit wurde mit Hilfe einer elektrischen Uhr (Ablesegenauigkeit $\pm 1/100$ min) gemessen.

4.1.5 Herstellung der Lösungen

Der zu untersuchende FeY -Komplex wurde in Lösung durch Zusammengeben äquimolarer Mengen einer Eisen(III)nitrat-Lösung und einer $0,1 \text{ m Na}_3\text{HY}$ Lösung hergestellt.

Zur Erzeugung eines bestimmten pH-Wertes wurde zusätzlich $n/10 \text{ NaOH}$ Lösung zugesetzt.

Die Eisen(III)nitrat-Lösung wurde durch Einwaage von p.A. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ der Fa. Merck hergestellt. Die $0,1 \text{ m Na}_3\text{HY}$ sowie die verwendete $0,1 \text{ n NaOH}$ wurden aus Ampullen "Titrisol" der Fa. Merck durch Auffüllen hergestellt. Die Erhöhung der Nitratkonzentration bei den Versuchsreihen 10 - 16 (vgl. Tab. 3) wurde durch direkte Einwaage von p.A. NaNO_3 der Fa. Merck erreicht.

Als vorauslaufende Lösungen wurden soweit möglich aus Ampullen durch Auffüllen hergestellte Maßlösungen "Titrisol" der Fa. Merck verwendet (Standard-Acetat-Puffer; HCl - Citrat-Puffer pH 2 und pH 3). Im Falle der Oxalsäure-Natriumoxalat-Puffergemische wurden diese durch Einwaage der p.A. Substanzen hergestellt. Eine Übersicht über die verwendeten Puffer befindet sich in Tab. 1. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde in diesem Fall mit Hilfe einer Glaselektrode (Einstabmeßkette Fa. Schott & Gen, Typ N61) und einem pH-Meter (Fa. Knick) bestimmt.

Die sich im Kathodenraum aus Gründen der Reversibilität der Ag/AgCl - Elektrode befindende NaNO_3 - Lösung wurde durch direkte Einwaage der p.A. Substanz erhalten. Ihre Nitratkonzentration war jeweils um 10 % höher als die Nitratkonzentration der zu untersuchenden Lösung.

Tabelle I

Übersicht über die vorauslaufenden Lösungen:

a) Natriumoxalat - Oxalsäure - Gemische

Code	pH _{gem}	$\frac{c_{H^+} \cdot 10^3}{\text{val} \cdot l^{-1}}$	$\frac{EW \text{ Säure}}{g \cdot l^{-1}}$	$\frac{EW_{\text{Salz}}}{g \cdot l^{-1}}$
F	2,91	1,23	7,6900	9,8746
H	2,40	3,98	7,6877	7,5011
K	1,99 ₅	10,12	7,6879	5,2901

b) Standardacetatpuffergemisch nach Michaelis:

100 ml 1n NaOH + 200 ml 1n CH₃COOH + 700 ml H₂O

pH = 4,62 bei T = 20° C

$c_{H^+} = 2,40 \cdot 10^{-5} \text{ n}$

$c_{Na^+} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ n}$

c) Natriumcitrat - Salzsäure - Gemische :

1) PH = 2 $c_{H^+} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ n}$

$c_{Na^+} = 6,12 \cdot 10^{-2} \text{ n}$

2) pH = 3 $c_{H^+} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ n}$

$c_{Na^+} = 8,06 \cdot 10^{-2} \text{ n}$

Alle Angaben laut : Küster - Thiel - Fischbeck
74. - 83. Auflage
Berlin 1958

4.1.6 Die Konzentrationsbestimmung des Fe_y-Komplexes

Die Konzentrationsbestimmung des Fe_y-Komplexes wurde durch Titration des Fe³⁺ mit n/100 Kaliumdichromat-Lösung nach vorangegangener Reduktion zum Fe²⁺ mittels SnCl₂ durchgeführt. Der Umschlagspunkt wurde mit einem Redox-indikator (Natrium-N-Methyldiphenylamin-p-sulfonat) bestimmt (54).

Wegen der hohen Beständigkeit des Komplexes mußte das Eisen zunächst mit 1 n NaOH in der Hitze aus diesem freigesetzt und gefällt werden. Nach Wiederauflösung des Eisenhydroxyd Niederschlages wurde das Eisen zur besseren Reinigung mit Hilfe von konz. NH₄OH einmal in der Hitze umgefällt.

Bei Proben mit bekanntem Gehalt des Komplexes wurde die Konzentration auf diese Weise mit einer Abweichung von maximal ± 2 % vom Theoriewert bestimmt.

4.1.7 Berechnung der Überföhrungszahlen

Nach Gl. (32) gilt

$$T = \frac{N_A F}{I \cdot t} \quad (42)$$

wobei N_A die Gesamtzahl der über die gedachte Ebene transportierten Äquivalente der interessierenden Ionenart ist. Die mit Hilfe dieser Beziehung berechneten Überföhrungszahlen sind in Tab. 2 und 3 verzeichnet.

Die Tab. 2 enthält einige Einzelmessungen als Beispiele, während in Tab. 3 nur gemittelte Werte aus jeweils mindestens 3 Einzelmessungen verzeichnet sind.

Bei zwei Konzentrationen des Eisenkomplexes in der Aus-

Tabelle 2 :

Code	$\frac{N_A}{\text{val} \cdot \Gamma} \cdot 10^2$	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{\Delta I}{I} \cdot 10^2$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{t \cdot I}{\text{A} \cdot \text{s}}$	T
Fl-b-1	4,58	1,863	5	1078,7	120,57	0,036 ₇
Fl-b-2	3,22	1,500	5	956,5	86,08	0,036 ₁
Fl-b-3	2,36	0,856	5	1208,0	62,04	0,036 ₇
Fl-c-1	1,35	1,187	5	1038,0	73,96	0,025 ₄
Fl-c-2	1,84	1,088	5	1065,0	69,52	0,025 ₈
Fl-c-3	2,14	1,224	5	1060,2	77,86	0,026 ₅
Fl-H-1	2,26	1,125	5	1060,0	71,55	0,031 ₅
Fl-H-2	2,30	1,665	5	1016,0	101,50	0,030 ₅
Fl-H-3	2,36	1,523	5	1013,0	92,57	0,029 ₈
Fl-H-1	4,14	2,006	5	1010,5	121,6	0,032 ₉
Fl-H-2	4,75	2,207	5	1059,0	140,2	0,032 ₇
Fl-H-3	3,78	1,763	5	1065,0	112,66	0,032 ₄

Die Genauigkeit der Bestimmung von N_A beträgt $\pm 2\%$, $\Delta t/t \sim 0,1\%$.

Der Fehler der Ueberführungszahl ergibt sich dann zu : $\Delta T/T = \pm 2\%$

ABHÄNGIGKEIT DER ÜBERFÜHRUNGSZAHL DES FeY^- - KOMPLEXES
VON DER H^+ - IONENKONZENTRATION DER VORAUSLAUFENDEN
LÖSUNG

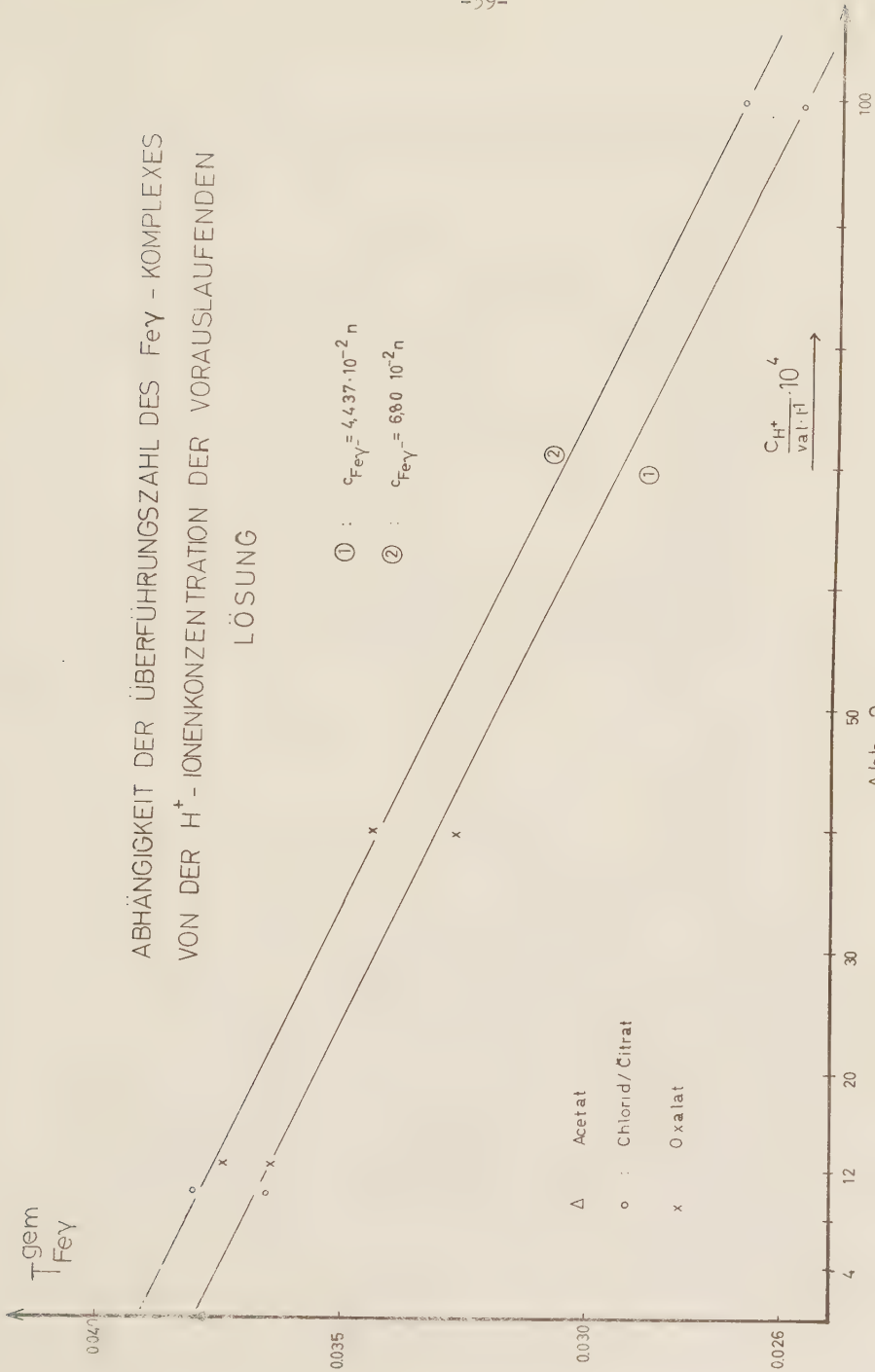


Abb. 2

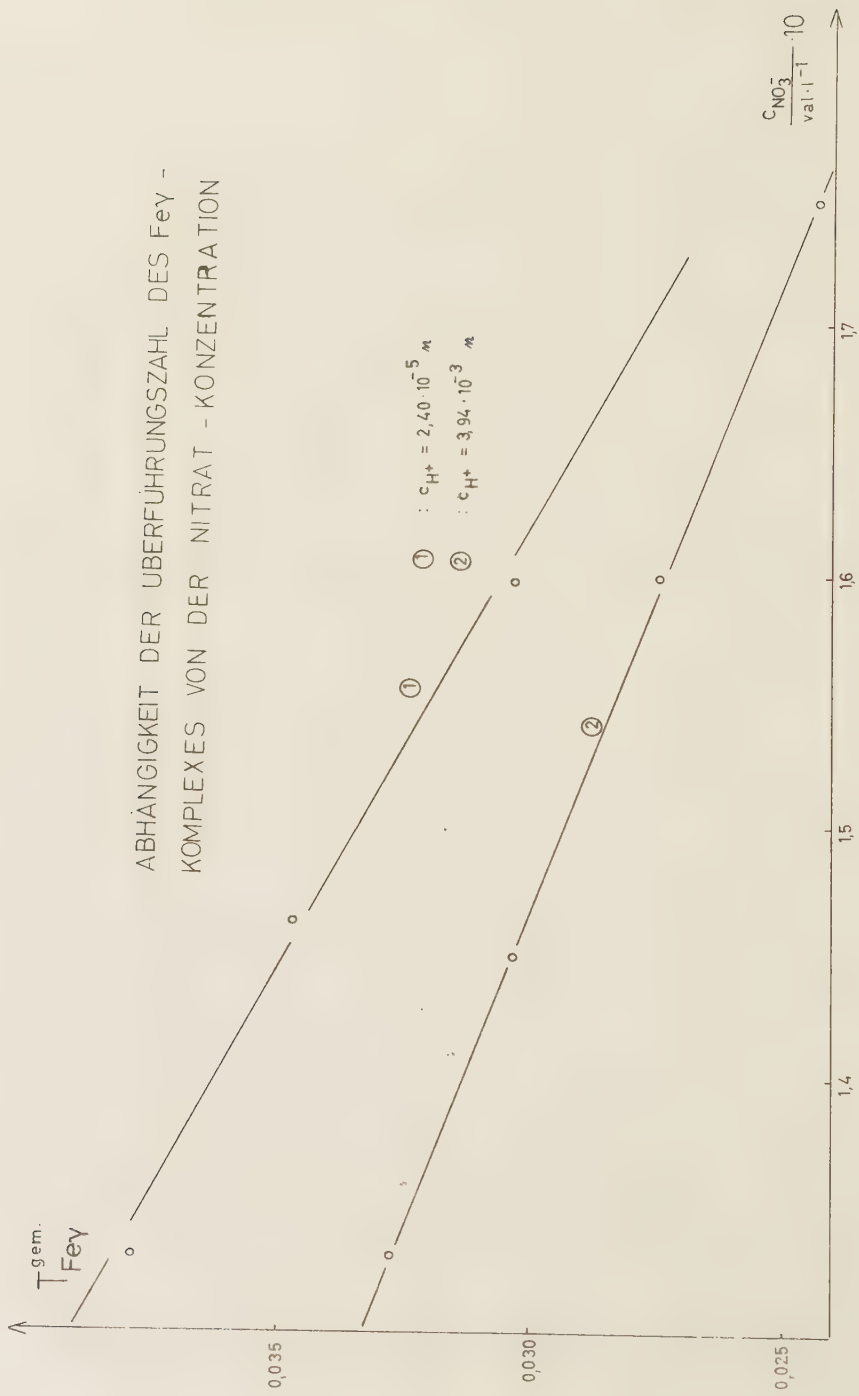


Abb. 3

gangslösung wurde jeweils die Wasserstoffionenkonzentration der vorauslaufenden Lösung variiert (Versuchsreihe 1 - 9 Tab. 3)

Bei den in Tab. 3 verzeichneten Messungen 10 - 16 wurde bei zwei Konzentrationen der vorauslaufenden Lösung jeweils der Nitratgehalt der zu untersuchenden Lösung durch zusätzliche Einwaage von Natriumnitrat variiert.

Trägt man die gemessenen Überführungszahlen der Tab. 3 gegen die Wasserstoffionenkonzentration der vorauswandernden Lösung auf, so ergibt sich empirisch für jede Konzentration des Komplexes eine Gerade (Abb.2.).

Werden die Überführungszahlen der Tab. 3 in Abhängigkeit von der ursprünglichen Nitratkonzentration der zu untersuchenden Lösungen aufgetragen, so ergibt sich für jede der beiden vorauslaufenden Lösungen auch hier empirisch eine Gerade (Abb. 3).

4.1.8

Die verbesserte Überführungsmeßzelle

Wie aus den Tabellen 2 und 3 bzw. den graphischen Darstellungen 2 und 3 hervorgeht, lassen sich empirisch Funktionen aufstellen, die den in den Messungen beschriebenen Sachverhalt beschreiben. Wie jedoch aus den Tabellen ebenfalls zu entnehmen ist, sind die Zusammensetzungen der Ausgangslösungen zum Teil sehr unterschiedlich. Bei dem hier angewandten Verfahren der analytischen "moving-boundary" - Methode bleiben aber diese Zusammensetzungen nicht erhalten. Bedingt durch das 'Nachlaufen' der zu untersuchenden Lösung stellt sich die Konzentration des Fe³⁺-Komplexes auf Grund der Kohlrauschen Bedingung neu ein. Darüberhinaus

wandern aus der vorauslaufenden Lösung Protonen und Natriumionen in die zu untersuchende Lösung ein, so daß es zu einer vollständigen Änderung der Zusammensetzung der Lösung kommt.

Um diese sich neu einstellende Zusammensetzung analytisch zu bestimmen und darüberhinaus die weiter oben gemachte Behauptung der Vernachlässigbarkeit eines eventuellen Konzentrationsgradienten in der über die gedachte Trennebene gewanderten Lösung zu beweisen, wurde die in Abb. 4 skizzierte Apparatur entworfen.

Die eigentliche Meßstrecke liegt bei dieser Apparatur zwischen den 4 mm KPG Schwalbenschwanzhähnen 1 und 2. Sie besteht aus einem KPG-Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Erzeugung der Grenzschicht erfolgt am Hahn 3. Dieser ist ebenfalls ein Schwalbenschwanzhahn mit KPG - Bohrung. Die Meßzelle ist genau wie die bei Abb. 1 beschriebene für Messungen nach dem steigenden Verfahren konstruiert. Im Raum zwischen den Hähnen 2 und 3 soll sich der eventuell auftretende Konzentrationsgradient ausbilden. Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht erfolgt im KPG-Rohr zwischen den Hähnen 1 und 2.

In dem betreffenden Raum befindet sich ein bekanntes Volumen, das durch die Verwendung der beiden Schwalbenschwanzhähne leicht abzunehmen ist. Nachdem die wandernde Grenzschicht den Hahn 1 erreicht hat, wird in diesem Volumen die Konzentration des Fe^{3+} -Komplexes bestimmt.

Die Lösung in diesem Volumen kann außerdem zur Leitfähigkeitsmessung benutzt werden, was für die weitere Interpretation der gewonnenen Überföhrungszahlen unerläßlich ist.

Die Anordnung der Elektroden sowie die anderen Gegebenheiten der Messung stimmten mit dem unter Kap. 4.1.4 Ausgeführten überein.

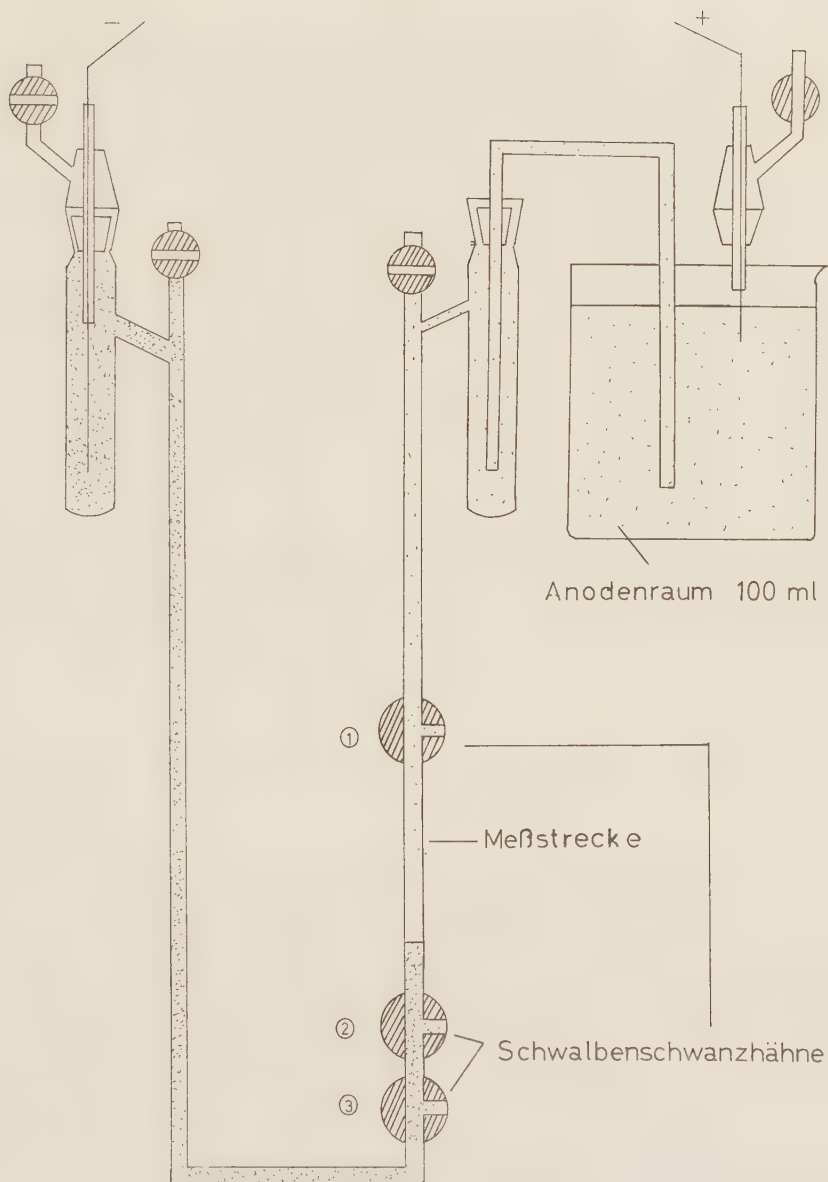


Abb. 4 : Meßzelle für die „analytical-moving - boundary“ Methode

4.1.9 Eichung des Volumens

Die Eichung des Volumens zwischen den Hähnen 1 und 2 wurde folgendermaßen durchgeführt:

In einem Luftthermostaten mit $T = 20,0^{\circ}\text{C}$ wird die sorgfältig getrocknete Apparatur mit 1n HCl gefüllt. Nach eingetretenem Temperatúrausgleich wird über die beiden Schwalbenschwanzhähne 1 und 2 das interessierende Volumen abgenommen und anschließend der Raum mehrere Male mit destilliertem Wasser nachgespült. Die abgenommene Salzsäure kann anschließend zusammen mit dem Spülwasser mit n/10 NaOH titriert werden. Die Erkennung des Neutralpunktes erfolgt mit Hilfe eines Mischindikators aus Methylrot und Bromthymolblau.

Die Maßlösungen wurden hierbei unter Verwendung von 'Titrisol' Ampullen der Fa. Merck frisch hergestellt.

Es ergab sich ein Volumen von $V = (1,810 \pm 0,001) \text{ ml}$.

4.1.10 Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht

Die Beobachtung der Verschiebung der Grenzschicht erfolgte mit Hilfe eines Vertikalmaßmikroskops (Fa. Fuess, Berlin). Dieses besitzt ein Okular mit Fadenkreuz, das so genau wie möglich auf die Grenzschicht eingestellt wurde. Die Einstellgenauigkeit an diesem Meßmikroskop beträgt $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Wegen der relativ schwachen Gelbfärbung der zu untersuchenden Lösung konnte die Grenzschicht im Fadenkreuz jedoch nur mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ eingestellt werden.

Die Messung der zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht benötigten Zeit erfolgte mit Hilfe der unter Kap. 4.1.4.3 beschriebenen Uhr.

Zur Bestimmung der Verschiebungsgeschwindigkeit aus den Meßdaten wird der Weg s gegen die dazugehörige Zeit t graphisch aufgetragen. Aus dem Anstieg der so erhaltenen Geraden läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht relativ zur Glaswandung berechnen. In Tab. 4 und Abb. 5 ist eine solche Messung als Beispiel wiedergegeben.

Tabelle 4

$\frac{s}{\text{mm}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{I}{\text{mA}}$
120,90	0,00	9,300
123,34	3,47	
125,08	7,85	
125,64	9,34	
128,22	14,85	
170,83	19,98	9,301
134,32	27,34	
137,44	33,34	
140,65	39,36	
142,95	44,35	
146,82	52,02	9,300
149,95	57,93	
153,09	64,35	
156,40	71,07	
158,83	76,30	
162,42	83,23	9,300
164,72	88,14	

4.1.11 Bestimmung der sich im Laufe einer Messung neu einstellenden Konzentrationen

In dem abgenommenen Volumen wurde mit Hilfe einer Glaselektrode (Einstabmeßkette N 61, Fa. Schott & Gen) und einem pH-Meter (Fa. Knick) die Wasserstoffionenkonzentration gemessen. Anschließend wurde die Fey -Konzentration nach dem unter 4.1.6 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Mit diesen Daten konnten dann nach Gl. (32) die Überföhrungszahlen berechnet werden. Es zeigt sich, daß die auf diese Weise erhaltenen Werte mit den in Kap. 4.1.7 berechneten übereinstimmen.

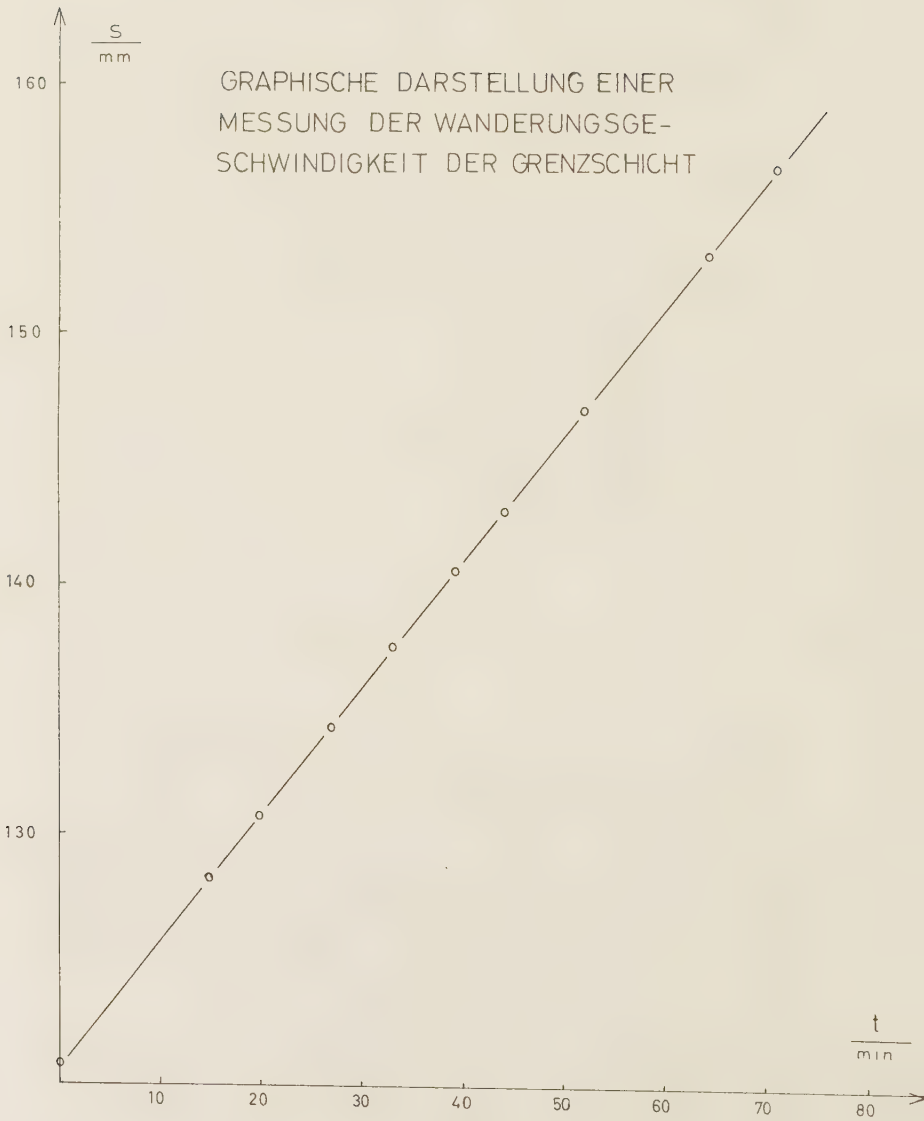


Abb. 5

Die erhaltenen Werte für die einzelnen durchgeführten Messungen sind in den Tabellen 5a und 5b enthalten.

In Tab. 5a sind Beispiele für Einzelmessungen angegeben, während in Tab. 5b nur die gemittelten Werte aus mehreren Einzelmessungen aufgeführt sind.

In Tab. 5b sind außer den Überführungszahlwerten auch die auf eine Einheitsstromstärke von 1 mA normierten Verschiebungsgeschwindigkeiten G der Grenzschicht enthalten.

Tabelle 5a

Nr.	Code	pH_{gem}	$\frac{c_{\text{FeY}}^{\text{gem}}}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{\text{s} \cdot \text{l}^{-1}}{\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}}$	$T_{\text{FeY}}^{\text{gem}}$	$T^{\times}$	$\frac{\kappa \cdot 10^3}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$
1	F1-F-1	2,64	3,39 ₂	8,2	0,424	0,035 ₄	0,036 ₄	
2	F1-F-3	2,63 ₅	-	7,4	0,386	-	0,036 ₄	14,899
3	F1-F-4	2,64 ₅	3,63 ₅	7,3	0,380	0,038 ₃	0,036 ₄	14,769
4	F1-F-5	2,70	-	7,5	0,391	-	0,036 ₄	14,870

Tabelle 5b

Nr	Code	$\frac{c_{\text{FeY}}^{\text{Ausg}} \cdot 10^2}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{FeY}}^{\text{gem}} \cdot 10^2}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^+}^{\text{Ind}} \cdot 10^3}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^+}^{\text{gem}} \cdot 10^3}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$T_{\text{FeY}}^{\text{gem}}$	$\frac{G}{\text{mm} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mA}^{-1}}$
1	F1-F	4,437	3,47	1,23	2,88	0,036 ₄	0,5194
2	F1-H	4,437	2,78	3,98	7,94	0,032 ₇	0,5832
3	G1-F	4,437	1,03	10,0	5,75	0,025 ₈	1,2352
4	G1-F	0,800	3,56	1,23	1,88	0,037 ₄	0,5204
5	G1-H	6,800	3,01	3,98	9,02	0,034 ₄	0,5652
6	G1-I	6,800	1,09	10,0	5,37	0,027 ₀	1,2217
7	G1-K	6,800	2,57	10,2	18,20	0,026 ₈	0,5156

Die in Tab. 5b verzeichneten Werte für $c_{\text{FeY}}^{\text{gem}}$ ergeben sich aus den Überführungszahlwerten des Kap.4.1.7, die in Tab. 5a als T^x verzeichnet sind, sowie aus dem Mittelwert der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht. Dieses Verfahren ist im vorliegenden Fall erforderlich, weil nicht bei sämtlichen Messungen einer Reihe die Konzentration des Eisen-Komplexes wegen des geringen zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Volumens bestimmt werden konnte.

Bei den anderen Messungen einer Reihe wurde dann jeweils entweder die Wasserstoffionenkonzentration oder die Leitfähigkeit der abgenommenen Lösung untersucht (vgl. Kap.4.2).

Die analytisch bestimmten Werte für die Konzentration des Eisen-AeDTE Komplexes stimmten innerhalb $\pm 3\%$ mit den aus den Wanderungsgeschwindigkeiten erwarteten überein. Diese relativ große Fehlerbreite erklärt sich aus der sehr kleinen für die Konzentrationsbestimmung zur Verfügung stehende Lösungsmenge ($V = 1,81 \text{ ml}$).

4.1.12 Korrekturfaktoren

Wie im theoretischen Teil der Arbeit bereits ausgeführt worden ist, sind Überführungsmessungen nach dem Verfahren der wandernden Grenzschicht mit zwei Korrekturfaktoren zu versehen.

Da auf die Leitfähigkeitskorrektur noch in einem späteren gesonderten Kapitel eingegangen werden wird, sei an dieser Stelle nur die Volumenkorrektur behandelt.

Bei Umsatz von einem Val beträgt die Volumenänderung bei offenem Anoden- und geschlossenem Kathodenraum für das vorliegende System Ag/AgCl in NaNO_3 :

$$\Delta V = V_{\text{Ag}} - V_{\text{AgCl}} + \bar{V}_{\text{NaCl}} - \bar{V}_{\text{NO}_3^-} \cdot \bar{V}_{\text{NaNO}_3}$$

Da die partiellen Molvolumina nicht sämtlich bekannt sind, werden sie durch den Quotienten aus Molekulargewicht und Kristalldichte ersetzt.

$$\Delta V = \frac{M_{Ag}}{\rho_{Ag}} - \frac{M_{AgCl}}{\rho_{AgCl}} + \frac{M_{NaCl}}{\rho_{NaCl}} - T_{NO_3} \cdot \frac{M_{NaNO_3}}{\rho_{NaNO_3}}$$

Eine Abschätzung für die höchste im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Nitratkonzentration ergab mit $c \Delta V \sim 1 \cdot 10^{-4}$ ein Korrekturglied, welches gegenüber den Fehlern der Überführungsmessung auf Grund der Konzentrationsbestimmung vernachlässigbar ist.

4.2 Messung der spezifischen Leitfähigkeiten

Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, wurden in den abgenommenen Lösungen neben der $c_{Fe^{2+}}$ und der c_{H^+} auch die spezifischen Leitfähigkeiten bestimmt. Zu ihrer Messung benötigt man eine für die jeweilige Lösung geeignete Leitfähigkeitsmeßzelle sowie eine entsprechende Meßbrücke.

4.2.1 Die Meßbrücke

Für die Messungen der Leitwerte wurde eine Wayne-Kerr-Brücke (Typ B 331 MK II) mit einer Meßfrequenz von 1592 Hz und einer Genauigkeit von $\pm 0,01 \%$ verwandt. Weitere Angaben über die benutzte Brücke befinden sich in der Literatur.(42).

4.2.2 Die Meßzellen

Wegen des geringen zur Verfügung stehenden Volumens zur Leitwertbestimmung mußten besonders klein dimensionierte Meßzellen verwendet werden.

Die Wahl fiel auf Pipettenmeßzellen EA 660 der Fa. Metrohm (vgl. Abb. 5). Diese haben ein ungefähres Maßvolumen von 1,5 ml bei einer Zellkonstanten von ca. 10 cm^{-1} .

Die Zelle ist in einen thermostatisierbaren Mantel eingebaut. Die Thermostatisierung erfolgt mit Wasser über einen Ultrathermostaten. Die Messungen wurden bei $T = (25,00 \pm 0,05) ^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Als Elektroden finden platiniierte Platinbleche Verwendung.

Die Zellen wurden vom Werk geeicht. Zur Überprüfung wurden die Zellkonstanten mit 0,01 d KCl bestimmt. Mit dem in der Literatur (43) angegebenen Wert der spezifischen Leitfähigkeit für 0,01 d KCl und den gemessenen Leitwerten der Lösungen wurde die Zellkonstante C nach

$$C = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}} - G_{\text{H}_2\text{O}}}$$

berechnet. Da $G_{\text{KCl}} \sim 100 \mu\text{S}$ und $G_{\text{H}_2\text{O}} \sim 100 \text{ nS}$ beträgt, kann $G_{\text{H}_2\text{O}}$ vernachlässigt werden.

Für Zelle I wurde G_{KCl} zu $121,0 \pm 0,1 \mu\text{S}$ ermittelt. Daraus ergibt sich:

$$C_{\text{I}} = (11,64 \pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$$

Der angegebene Eichwert liegt bei $C = 11,65 \text{ cm}^{-1}$, also innerhalb der Fehlerbreite. Für die Zelle II wurde $G_{\text{KCl}} = (126,3 \pm 0,1) \mu\text{S}$ gefunden. Damit folgt:

$$C_{\text{II}} = (11,15 \pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$$

Der gegebene Wert liegt bei $C = 11,28 \text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung erklärt sich durch eine leichte Beschädigung der Platinierung der einen Elektrode.

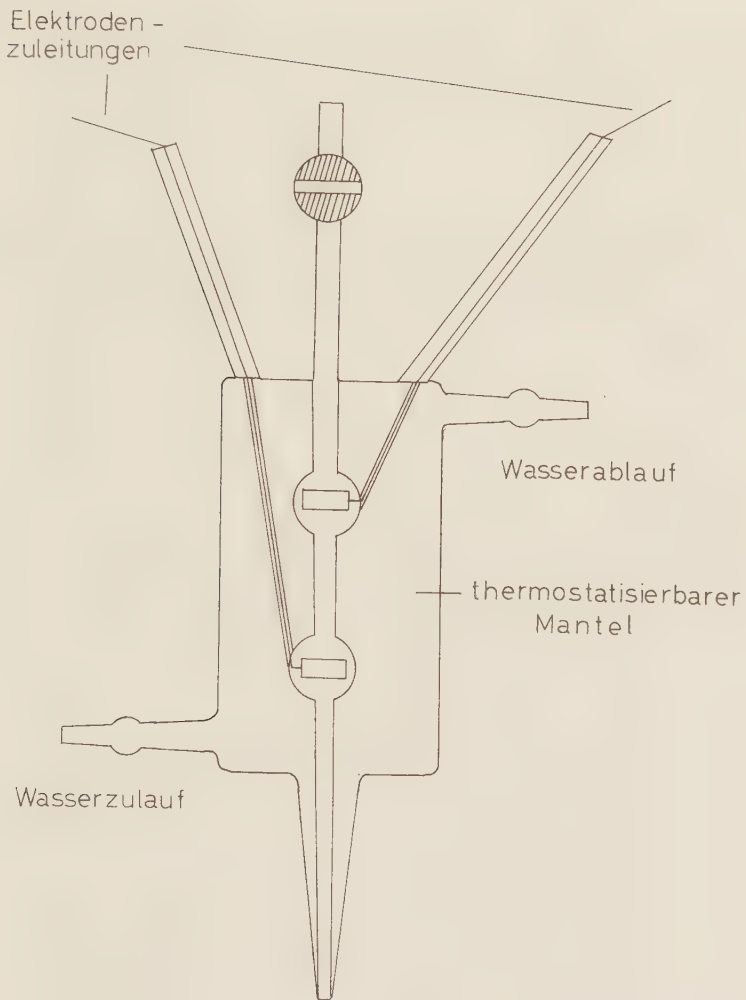


Abb. 5 : Pipettenmeßzelle zur Leitfähigkeitsmessung

Bei den Messungen der interessierenden Lösungen wurde durch die sehr günstige Thermostatisierung der Zelle bereits wenige Minuten nach der Füllung eine Konstanz des gemessenen Leitwertes festgestellt. Für die Messungen wurden beide oben erwähnten Zellen alternierend eingesetzt.

Die Zellen wurden nach jeder Messung mehrere Male mit destilliertem Wasser gespült und anschließend vermittlels durchgesaugter Luft ca. 0,5 h getrocknet. Während längerer Pausen in den Meßreihen wurden sie mit destilliertem Wasser gefüllt aufbewahrt.

Die Ergebnisse der einzelnen κ -Messungen sowie deren Mittelwerte sind in Tab. 6 zusammen mit den Standardabweichungen verzeichnet.

Tabelle 6

Code	Zelle Nr.	$\kappa \cdot 10^3$ $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	$\bar{\kappa} \cdot 10^3$ $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$	σ_{exp} %
G1-K-4	I	15,43	15,45	0,2
G1-K-8	I	15,44		
G1-K-9	I	15,48		
F1-F-3	I	14,899	14,85	0,5
F1-F-4	I	14,769		
F1-F-5	I	14,870		
G1-F-4	I	14,413	14,39	0,3
G1-F-6	I	14,373		
G1-H-6	II	14,091	14,06	0,5
G1-H-7	I	13,960		
G1-H-9	I	14,122		
G1-H-10	I	14,084		
F1-H-8	I	13,729	13,76	0,3
F1-H-9	I	13,793		
F1-I-1	I	7,062	7,04	0,9
F1-I-2	II	6,930		
F1-I-3	I	7,121		
F1-I-4	II	7,013		
F1-I-5	I	7,096		
F1-I-6	II	7,040		
G1-I-1	II	7,069	7,00	1,0
G1-I-2	I	7,031		
G1-I-3	II	6,894		

4.3 Rechnerische Auswertung

4.3.1 Ermittlung der Einzelionenleitfähigkeiten

Die Berechnung der Komponentenleitfähigkeiten ist nach Gl. (36) unter Verwendung der gemessenen Überföhrungszahlen des Fe_2 -Komplexes, seiner Konzentration sowie der gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen möglich. Werden die Wanderungsgeschwindigkeiten der Grenzsichten für eine Berechnung nach Gl. (31) herangezogen, so ist eine Kenntnis der Konzentrationen der Lösungen nicht mehr erforderlich. Dies ist besonders im Hinblick auf die vorliegende Arbeit von Vorteil, da der relativ große Fehler der Konzentrationsbestimmung nicht mehr in die Rechnung eingeht.

Nach beiden Berechnungsmethoden ergaben sich identische Werte. Diese sind in Tab. 7 verzeichnet. Bei einer Berechnung nach Gl. (36) ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein Fehler von $\pm 3\%$ aus den Fehlern der in die Berechnung eingehenden Größen. Wird die Berechnung nach Gl. (31) durchgeführt, so ergibt sich nur ein Fehler von $\pm 1\%$.

Tabelle 7

Code	$T_{\text{Fe}_2}^{\text{gem}}$	$\kappa \cdot 10^3$ $\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$	$\frac{c \cdot 10^5}{\text{val} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{\lambda_{\text{Fe}_2}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\sqrt{c_{\text{Fe}_2}}}{\sqrt{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}}$
F1-I	0,025 ₈	7,04	1,03	17,6	1,02
G1-I	0,027 ₀	7,00	1,09	17,3	1,05
G1-K	0,026 ₈	15,45	2,57	16,1	1,60
F1-H	0,032 ₇	13,76	2,78	16,2	1,67
G1-H	0,034 ₄	14,06	3,01	16,1	1,74
F1-F	0,036 ₄	14,85	3,47	15,6	1,86
G1-F	0,037 ₄	14,39	3,56	15,1	1,89

Wie in Kap. 4.3.5 experimentell noch gezeigt werden wird, kann man im vorliegenden Fall den Einfluß der in der Lösung vorhandenen Fremdionen auf die Einzelionenleitfähigkeit des $\text{Fe}\gamma$ -Komplexes in erster Näherung vernachlässigen. Somit können die erhaltenen $\lambda_{\text{Fe}\gamma}$ -Werte miteinander verglichen werden.

Bei ihnen wird also vom Umgebungsmedium abstrahiert, welches sowohl auf die gemessenen Überföhrungszahlen als auch auf die spezifischen Leitfähigkeiten einen starken Einfluß hat.

Trägt man die in Tab. 7 verzeichneten Werte in eine graphische Darstellung ein (Abb. 6), so ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlerbreite von $\pm 1\%$ eine lineare Abhängigkeit.

Die Extrapolation auf unendliche Verdünnung des Eisen-Komplexes wird unter Verwendung der Ausgleichsrechnung nach Gauß (44) durchgeführt. Für die Einzelionenleitfähigkeit des $\text{Fe}\gamma$ -Komplexes bei unendlicher Verdünnung ergibt sich:

$$\lambda_{\text{Fe}\gamma}^{\circ} = 19,9 + 0,4 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{Val}}$$

4.3.2 Ermittlung der korrigierten Überföhrungszahlen des Eisen-AeDTE Komplexes

Wie im Kapitel über die experimentellen Grundlagen der Bestimmung von Überföhrungszahlen nach dem Verfahren der wandernden Grenzfläche ausgeföhrt wurde, sind die gemessenen Überföhrungszahlen einer Leitfähigkeitskorrektur nach Gl. (33) zu unterwerfen. Wie bereits aus Kap. 4.1.5 hervorgeht,

ABHÄNGIGKEIT DER EINZELIENLEITFÄHIGKEIT
DES FeY - KOMPLEXES VON DER WURZEL
AUS SEINER KONZENTRATION

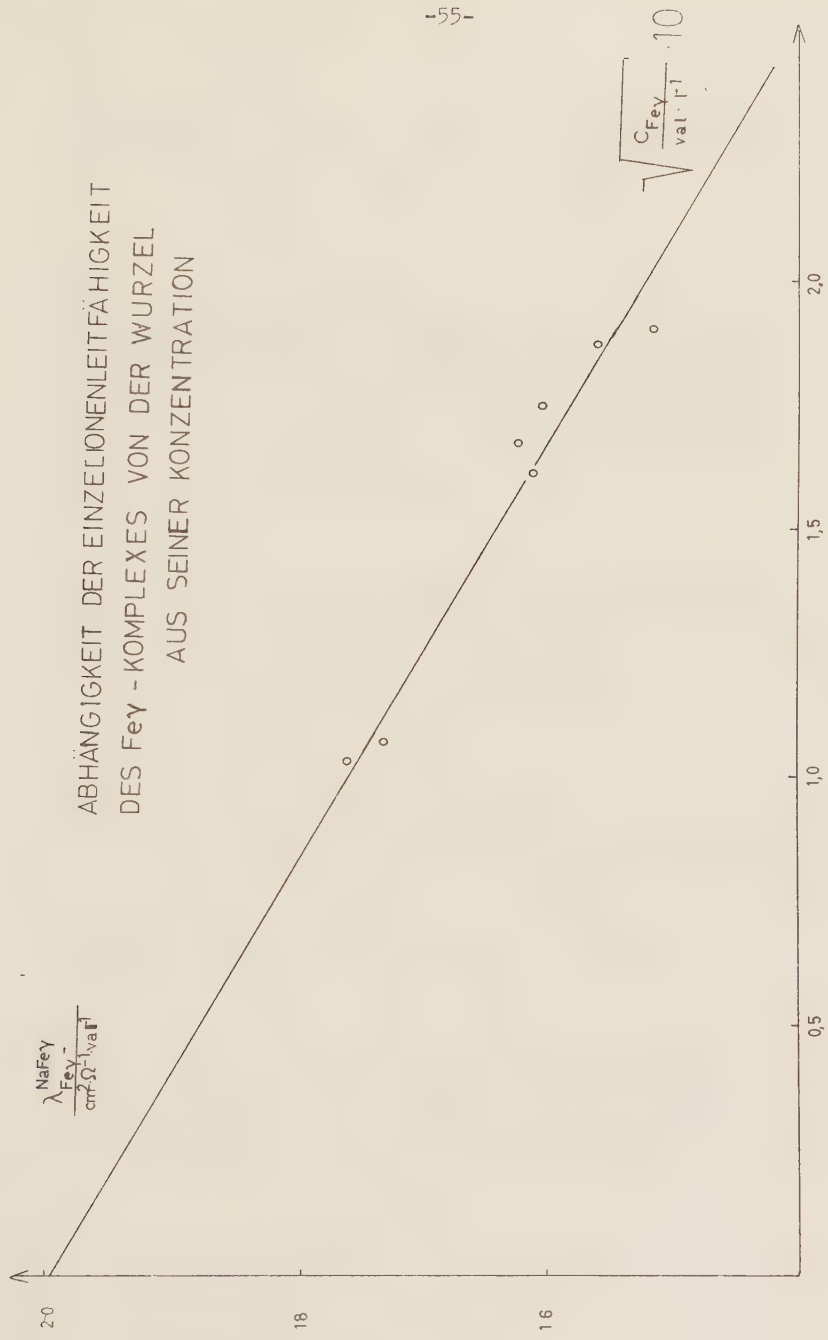


Abb. 6

befinden sich folgende Ionen in den untersuchten Lösungen:

Kationen: H^+ , Na^+

Anionen: NO_3^- , Fe^- , OH^- .

Im weiteren Verlauf der Rechnung soll jedoch die aus dem Ionenprodukt des Wassers stammende Hydroxylionenkonzentration nicht weiter berücksichtigt werden, da bei den durchgeführten Messungen in einem pH-Bereich von 1 bis 3 gearbeitet worden ist.

4.3.2.1 Die κ - Aufspaltung

Die spezifische Leitfähigkeit des vorliegenden Systems ergibt sich nach Gl. (8) zu

$$\kappa_{gem} = c_{H^+} \lambda_{H^+} + c_{Na^+} \lambda_{Na^+} + c_{NO_3^-} \lambda_{NO_3^-} + c_{Fe^-} \lambda_{Fe^-} \quad (43)$$

Denkt man sich die Lösung nun formal aus den Stoffen HNO_3 , $NaNO_3$ und $NaFe\bar{y}$ zusammengesetzt, so kann man obige Beziehung auch schreiben als

$$\kappa_{gem} = c_{HNO_3} (\lambda_{H^+}^{HNO_3} + \lambda_{NO_3^-}^{HNO_3}) + c_{NaNO_3} (\lambda_{Na^+}^{NaNO_3} + \lambda_{NO_3^-}^{NaNO_3}) + c_{NaFe\bar{y}} (\lambda_{Na^+}^{NaFe\bar{y}} + \lambda_{Fe\bar{y}^-}^{NaFe\bar{y}}) \quad (44)$$

bzw.

$$\kappa_{gem} = c_{HNO_3} \bar{\lambda}_{HNO_3} + c_{NaNO_3} \bar{\lambda}_{NaNO_3} + c_{NaFe\bar{y}} \bar{\lambda}_{NaFe\bar{y}} \quad (45)$$

Schreibt man Gl. (44) als

$$\kappa_{\text{gem}} = \kappa_{\text{HNO}_3} + \kappa_{\text{NaNO}_3} + C_{\text{NaFe}\gamma} \left(\lambda_{\text{Na}^+}^{\text{NaFe}\gamma} + \lambda_{\text{Fe}\gamma^-}^{\text{NaFe}\gamma} \right) \quad (46)$$

so kann man die gemessene spezifische Leitfähigkeit der Lösung formal in einen Anteil, der auf den $\text{Fe}\gamma$ -Komplex zurückzuführen ist, und einen solchen, der von der Salpetersäure und dem Natriumnitrat herrührt, aufschlüsseln.

Um eine Leitfähigkeitskorrektur nach Gl. (33) durchzuführen, werden bekanntlich die Werte für die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels κ_0 und die gemessene spezifische Leitfähigkeit der Lösung benötigt.

Betrachtet man nun als Lösungsmittel nicht nur das Wasser, sondern auch die darin gelöste Salpetersäure und das Natriumnitrat, so ergibt sich für $\tilde{\kappa}_0$:

$$\tilde{\kappa}_0 = \kappa_{\text{HNO}_3} + \kappa_{\text{NaNO}_3} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \quad (47)$$

Bedenkt man, daß $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \ll \kappa_{\text{HNO}_3} + \kappa_{\text{NaNO}_3}$ so geht Gl. (46) über in:

$$\kappa_{\text{gem}} = \tilde{\kappa}_0 + C_{\text{NaFe}\gamma} \left(\lambda_{\text{Na}^+}^{\text{NaFe}\gamma} + \lambda_{\text{Fe}\gamma^-}^{\text{NaFe}\gamma} \right) \quad (48)$$

Mit Gl. (48) könnte bei einer Kenntnis des Wertes für $\lambda_{\text{Na}^+}^{\text{NaFe}\gamma}$ der Wert für $\tilde{\kappa}_0$ berechnet werden.

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Kohlrauschen Satzes über die Unabhängigkeit der Ionenwanderung auch bei den im vorliegenden Fall vorhandenen endlichen Konzentrationen kann man für $\lambda_{\text{Na}^+}^{\text{NaFe}\gamma}$ in erster Näherung Literaturwerte aus einem bekannten Zweikomponentensystem, z.B. NaNO_3 in Wasser (45), verwenden.

Zur Prüfung der obigen Voraussetzung wurden Einzelionenleitfähigkeiten eines Ions in Wasser bei verschiedenen Salzen aber gleicher Konzentration gegenübergestellt. (Tab. 8).

Tabelle 8

$c \cdot 10$ Val l^{-1}	(46) $\frac{\Lambda_{\text{KNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}}$	(47) $T_{\text{NO}_3^-}$	(48) $\frac{\Lambda_{\text{HNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}}$	(49) T_{HNO_3}	$\frac{\Lambda_{\text{KNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{HNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}}$
0,5	126,0	0,4907	393,0	0,1601	61,83	62,92
1,0	120,4	0,4896	385,5	0,1560	58,95	60,14
1,5	116,2	0,4887	380,0	0,1533	56,79	58,25

Wie sich zeigt liegen die Abweichungen der Einzelionenleitfähigkeiten des Nitrations nur bei ca. $\pm 3\%$, obwohl die Werte des jeweiligen Gegenions sich erheblich unterscheiden.

Neben der Annahme der näherungsweise Gültigkeit des Kohlrauschen Satzes auch bei endlichen Konzentrationen wird weiterhin vorausgesetzt, daß sich die Einzelionenleitfähigkeit eines Ions nicht wesentlich ändert, wenn Fremdionen zu der zu untersuchenden Lösung zugesetzt werden.

Fuoss und Onsager (65) haben in dieser Richtung Untersuchungen angestellt. Sie haben die spezifischen Leitfähigkeiten von Lösungsgemischen untersucht und mit den Werten für die reinen Substanzen im gleichen Lösungsmittel verglichen. Hierbei konnten ebenfalls nur Abweichungen im Prozentbereich festgestellt werden.

In der nachfolgenden Tab. 9 sind die für die Lösung der Gl. (48) benötigten Werte zusammen mit den daraus errechneten Werten für $\tilde{\alpha}_0$ aufgeführt.

Berücksichtigt man die Fehler $(\Delta \alpha_{\text{gem}})_{\text{rel.}} = \pm 1\%$, $(\Delta c_{\text{NaFe}_3})_{\text{rel.}} = \pm 2\%$ und $(\Delta \lambda_{\text{Fe}_3^+})_{\text{rel.}} = \pm 1\%$, so ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz für $\tilde{\alpha}_0$ ein Fehler von $\pm 1\%$.

Tabelle 9

Code	$\frac{\chi_{\text{gem}} 10^3}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$	$\frac{C_{\text{NaFe}} 10^2}{\text{Val l}^{-1}}$	$\frac{\lambda_{\text{Na}^+ \text{NO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}}$	$\frac{\lambda_{\text{Fe}^{2+}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Val}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\chi}_0 10^3}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$
F1-I	7,04	1,03	47,14	17,6	6,57
G1-I	7,00	1,09	46,96	17,3	6,29
G1-K	15,45	2,57	44,87	16,1	13,88
F1-H	12,76	2,78	44,79	16,2	12,07
G1-H	14,06	3,01	44,24	16,1	12,25
F1-F	14,85	3,47	44,25	15,6	12,77
G1-F	14,59	3,56	44,09	15,1	12,29

4.3.2.2 Die Korrektur

Mit Hilfe des im vorigen Kapitel errechneten Wertes für $\tilde{\chi}_0$ wird nun die Leitfähigkeitskorrektur der gemessenen Überföhrungszahlen durchgeführt.

Mit dieser Korrektur werden also Überföhrungszahlwerte berechnet, die von dem umgebenden Medium abstrahiert sind. Diese Werte müßten sich ergeben, wenn nur die reine in undissoziierten Wasser gelöste Komponente vorliegen würde.

Die bei den durchgeführten Messungen erhaltenen Überföhrungszahlwerte gestatten keine sinnvolle Zuordnung untereinander, da sich bei ihnen das umgebende Medium in bezug auf seine Zusammensetzung von Messung zu Messung sehr stark ändert.

Die korrigierten Überföhrungswerte T_{korr} dagegen sollten untereinander vergleichbar sein.

In Tab. 10 sind die T_{gem} und die T_{korr} Werte aufgeführt.

Tabelle 10

Code	$\frac{c_{Fe\gamma} \cdot 10^5}{Val \cdot cm^{-3}}$	T_{gem}	$1 - \frac{\kappa_0}{\kappa_{gem}}$	T_{korr}
F1-I	1,03	0,025 ₈	0,095	0,271
G1-I	1,09	0,027 ₀	0,100	0,269
G1-K	2,57	0,026 ₈	0,102	0,264
F1-H	2,78	0,032 ₇	0,123	0,266
G1-H	3,01	0,034 ₄	0,129	0,266
F1-F	3,47	0,036 ₄	0,140	0,260
G1-F	3,56	0,037 ₄	0,146	0,255

Der Fehler für T_{korr} beträgt nach dem oben gesagten $\pm 2,5\%$.

Die erhaltenen T_{korr} Werte wurden gegen die Konzentration des $Fe\gamma$ - Komplexes aufgetragen.(Abb. 7) Alle Punkte liegen innerhalb der Fehlerbreite auf einer Geraden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahlen ist. sehr gering, was auf Grund der GröÖe des Chelatkomplexes anzunehmen war. Für unendliche Verdünnung ergibt sich mittels der Ausgleichsrechnung nach Gauß ohne Gewichte:

$$\underline{\underline{T_{korr Fe\gamma}^0 = 0,275 \pm 1 \, \%}}$$

4.3.3 Die Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit des $NaFe\gamma$ Komplexes

Mit den für die Leitfähigkeitskorrektur benutzten Werten für λ_{Na^+} und $\lambda_{Fe\gamma^{2+}}$ läßt sich unter den obigen Voraussetzungen die Äquivalentleitfähigkeit des $NaFe\gamma$ Komplexes berechnen (s. Tabelle 11).

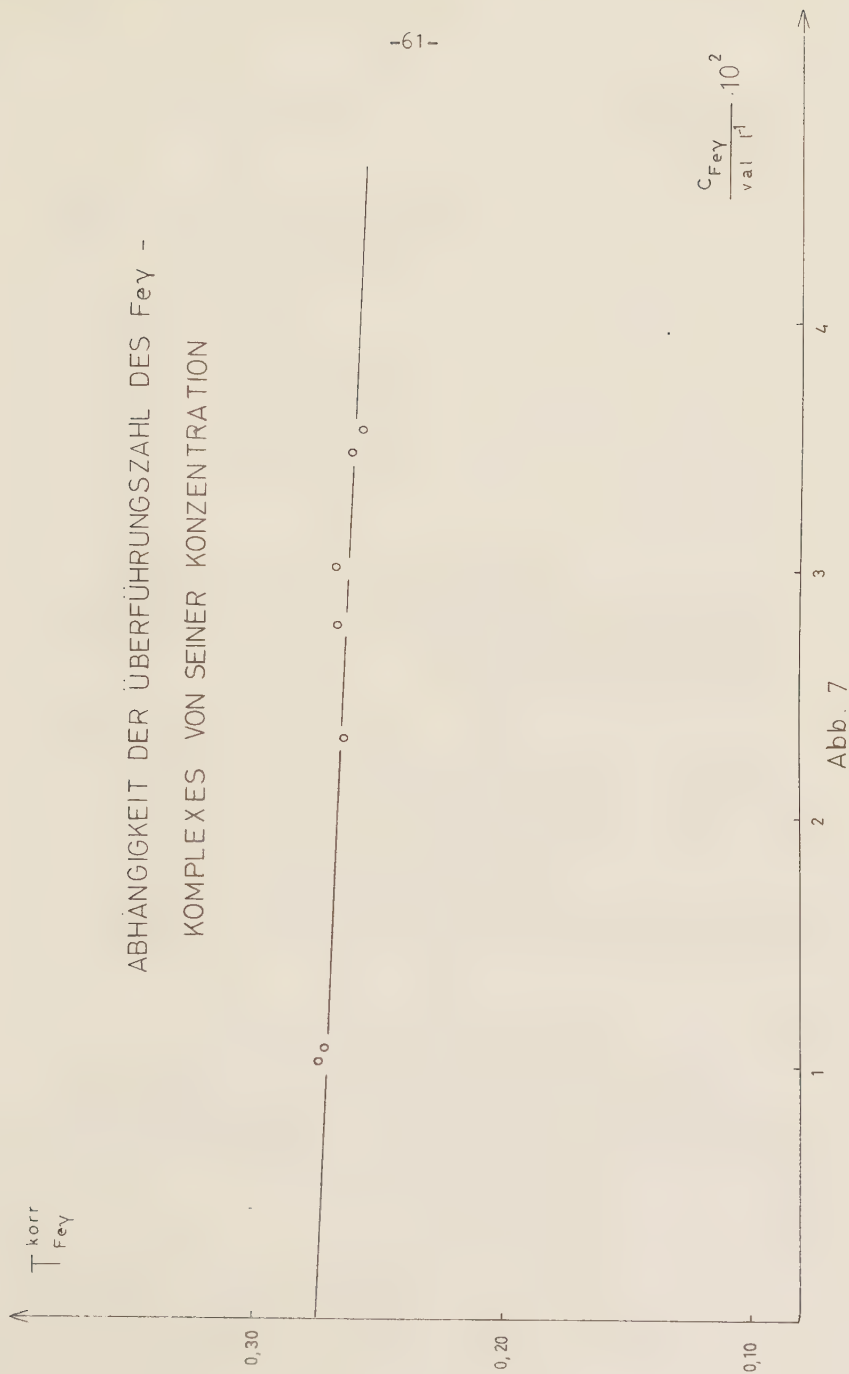


Tabelle 11

Code	$\frac{C_{NaFe}}{Val \cdot l^{-1}} 10^2$	$\frac{\sqrt{C_{NaFe}}}{\sqrt{Val \cdot l^{-1}}} 10$	$\frac{\tilde{\Lambda}_{NaFe}}{cm^2 \Omega Val^{-1}}$
F1-I	1,03	1,02	64,7
G1-I	1,09	1,05	64,2
G1-K	2,57	1,60	60,9
F1-H	2,78	1,67	61,0
G1-H	3,01	1,74	60,3
F1-F	3,47	1,86	59,8
G1-F	3,56	1,89	59,2

Trägt man die so erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten gegen die Wurzel aus der Konzentration auf (s. Abb. 8) , so ergibt sich unter Berücksichtigung der Fehlerbreite von $\pm 1 \%$ eine lineare Beziehung.

Die Indizierung der Werte soll im vorliegenden Fall andeuten, daß es sich um Werte handelt, die nur in erster Näherung denjenigen entsprechen, die erhalten werden würden, wenn nur der reine Komplex in Wasser gelöst vorliegen würde.

Zur Ermittlung des Wertes für unendliche Verdünnung wurde auch hier eine Ausgleichsrechnung nach Gauß durchgeführt. Es ergab sich

$$\underline{\underline{\Lambda_{NaFe}^{\circ} = 70,9 \pm 0,4 \frac{cm^2}{\Omega Val}}}$$

Für den erhaltenen Wert für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gilt $\tilde{\Lambda}^{\circ} = \Lambda^{\circ}$, da der Kohlrausche Satz in diesem Punkt in jedem Fall Gültigkeit besitzt.

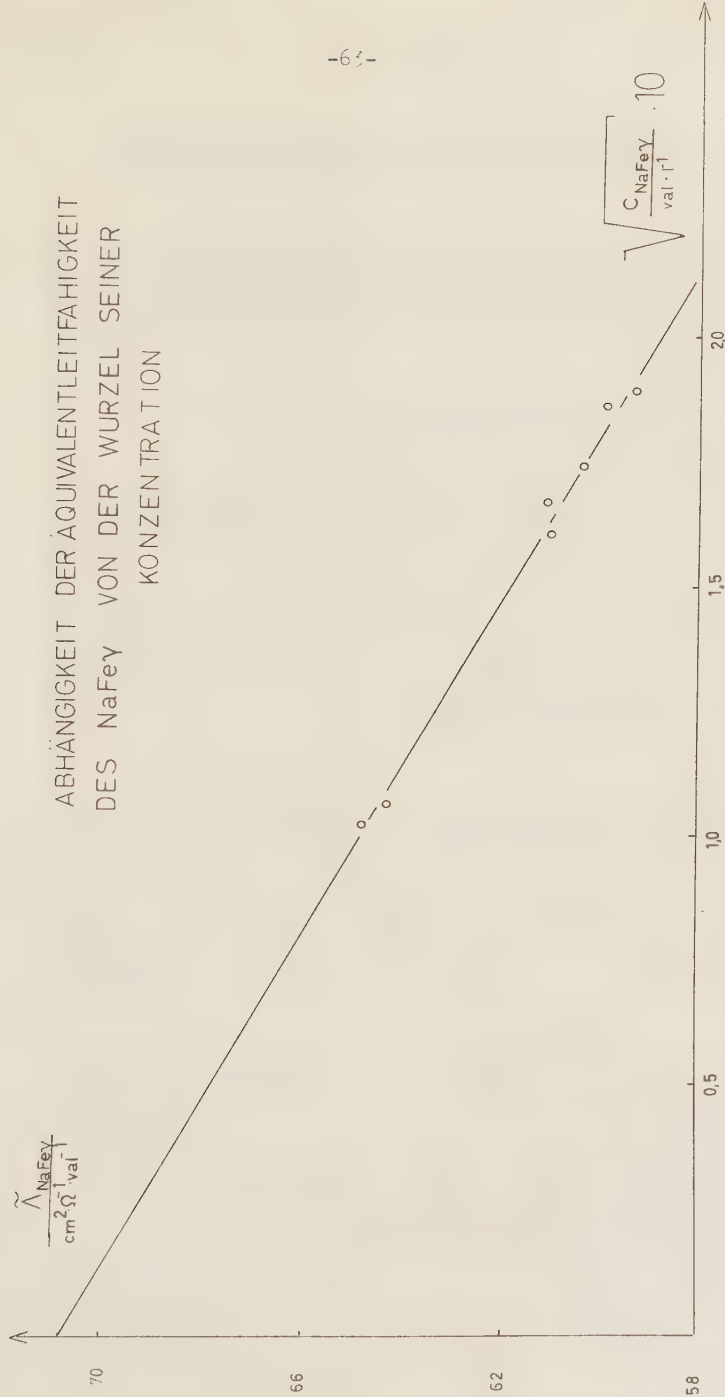


Abb. 8

4.3.4 Überprüfung der durchgeführten Extrapolationen

Nach Gl. (28) läßt sich aus dem extrapolierten Wert für die Äquivalentleitfähigkeit und dem in Kapitel 4.3.2 ermittelten Wert für die Überführungszahl des reinen Komplexes bei unendlicher Verdünnung die Einzelionenleitfähigkeit berechnen. Es ergibt sich

$$\lambda_{\text{FeY}}^{\circ} = 19,5 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{Val}} \quad (\pm 2 \%)$$

Dieser Wert weicht von dem aus der graphischen Darstellung $\lambda_{\text{FeY}} = f(\sqrt{c_{\text{FeY}}})$ ermittelten um ca. 2 % ab, was als Beweis für die Anwendbarkeit der durchgeführten Extrapolationen gewertet wird.

Außerdem läßt sich die Einzelionenleitfähigkeit des FeY^- Ions bei unendlicher Verdünnung noch aus der Beziehung

$$\lambda_{\text{FeY}}^{\circ} = \lambda_{\text{NaFeY}}^{\circ} - \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ}$$

berechnen. Kortüm (50) gibt für die Einzelionenleitfähigkeit des Natriumions bei unendlicher Verdünnung

$$\lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} = 50,1 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{Val}}$$

Damit folgt:

$$\lambda_{\text{FeY}}^{\circ} = 20,8 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{Val}}$$

Dieser Wert weicht von den vorher berechneten um 4 % ab. Die Mittelung über alle drei erhaltenen Werte ergibt:

$$\lambda_{\text{FeY}}^{\circ} = 20,1 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{Val}} \quad (\pm 3 \%)$$

4.3.5 Berechnung sämtlicher Konzentrationen in den vorliegenden Gemischen

Für die Durchführung der im nächsten Kapitel beschriebenen Überprüfung der Aufspaltung der spezifischen Leitfähigkeiten der untersuchten Lösungen in verschiedene Anteile ist es erforderlich, zunächst sämtliche Konzentrationen zu berechnen.

Die Konzentration an Natriumnitrat in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Gemischen läßt sich nach Gl. (45) unter Verwendung der gemessenen Salpetersäurekonzentration c_{HNO_3} , der ermittelten Konzentration des Eisen-AeDTE Komplexes c_{NaFeY} , seiner Äquivalentleitfähigkeit Λ_{NaFeY} , sowie Literaturwerten für Λ_{HNO_3} (51) und Λ_{NaNO_3} (45) berechnen.

Die gesamten Werte für die Konzentrationen der untersuchten Gemische sind in Tab. 12 verzeichnet. Hierbei bedeutet der Index a die Ausgangslösung, während sich der Index e auf die sich im Laufe des Experimentes einstellende Konzentration bezieht.

Aus der Rechnung nach Gl. (45) ergibt sich zunächst das Produkt aus Konzentration und Äquivalentleitfähigkeit des Natriumnitrats. Der zu diesem Produkt gehörende Konzentrationswert kann aus einer graphischen Darstellung $c_{\text{NaNO}_3} \cdot \Lambda_{\text{NaNO}_3} = f(\sqrt{c_{\text{NaNO}_3}})$, die unter Verwendung von Literaturwerten hergestellt wurde, entnommen werden.

Tab. 13 zeigt den gleichen Sachverhalt wie Tab. 12, nur ist die Zuordnung der Ionen zu bestimmten Salzen nicht mehr durchgeführt.

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, daß sich, wie bereits unter Kap. 4.1.8 erwähnt, im Laufe eines Experimentes sämtliche Konzentrationen neu einstellen. Auf Grund einer Fehlerrechnung nach Gauß ergaben sich für die einzelnen Konzentrationen die folgenden Fehler:

$$(\Delta c_{\text{NaFeY}})_{\text{rel.}} = \pm 2\% \quad , \quad (\Delta c_{\text{NaNO}_3})_{\text{rel.}} = \pm 6\% \quad , \quad (\Delta c_{\text{HNO}_3})_{\text{rel.}} = \pm 5\%$$

Tabelle 12

Code	$\frac{c_{\text{NaFeY}} \cdot 10^2}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{NaFeY}} \cdot 10^2}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{NaFeY}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{HNO}_3} \cdot 10^3}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{HNO}_3} \cdot 10^3}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{HNO}_3} \cdot 10^3}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{HNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{NaNO}_3} \cdot 10}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{NaNO}_3} \cdot 10}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{NaNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \cdot \text{val}^{-1}}$
F 1 - I	4,437		64,72	5,00	75		410,0	1,231	0,376	106,72
G 1 -	6,800		64,23	5,00	5,37		410,5	1,990	0,284	106,48
G 1 - L	6,800		60,93	5,00	18,20		403,0	1,990	0,635	103,10
F 1 - H	4,437		61,00	5,00	7,94		408,3	1,281	0,876	100,73
G 1 - H	6,800		60,30	5,00	9,02		407,5	1,990	0,850	100,91
F 1 - F	4,437		59,83	5,00	2,88		413,2	1,281	1,176	98,48
G 1 - F	6,800		59,22	5,00	1,88		414,5	1,281	1,168	98,52

Tabelle 13 :

Code	$\frac{C_{\text{H}^+} \cdot 10^3}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{Na}^+} \cdot 10}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{FeY}^{2-}} \cdot 10^2}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{C_{\text{NO}_3^-} \cdot 10}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$
F 1 - I	5,75	0,479	1,034	0,434
G 1 - I	5,37	0,493	1,094	0,438
G 1 - K	18,20	0,892	2,573	0,817
F 1 - H	7,94	1,154	2,776	0,955
G 1 - H	9,02	1,151	3,013	0,940
F 1 - F	2,88	1,523	3,469	1,205
G 1 - F	1,88	1,524	3,558	1,187

4.3.6 Überprüfung der κ -Aufspaltung

Zum Beleg der Durchführbarkeit der angewandten κ -Aufspaltung in die einzelnen Bestandteile der Lösung seien im folgenden zwei Tatsachen angeführt.

Es wurden die in Tab. 14 verzeichneten drei Lösungen hergestellt, ihre spezifischen Leitfähigkeiten berechnet und mit den entsprechenden Meßwerten verglichen.

Die benötigte Äquivalentleitfähigkeit des Eisenkomplexes wurde aus Abb. 8 entnommen. Die entsprechenden Werte für das Natriumnitrat und die Salpetersäure finden sich in der Literatur (46,48). Mit diesen Daten und den bekannten analytischen Konzentrationen wurde die Berechnung dann nach Gl. (45) durchgeführt.

Die Abweichung zwischen dem gemessenem und dem gerechnetem Wert für die jeweilige Lösung ergibt sich zu maximal 5 %.

Tabelle 14

	$\frac{C_{HNO_3} \cdot 10^3}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{HNO_3}}{\text{cm}^2 \text{Val}^{-1}}$	$\frac{C_{NaFe} \cdot 10^2}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{NaFe}}{\text{cm}^2 \text{Val}^{-1}}$	$\frac{C_{NaNO_3} \cdot 10^1}{\text{Val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{NaNO_3}}{\text{cm}^2 \text{Val}^{-1}}$	$\frac{\kappa_{\text{ger}} \cdot 10^3}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$	$\frac{\kappa_{\text{Lsg}} \cdot 10^3}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$
1	1,29	415,5	4,437	58,3	1,318	97,5	16,0	15,42
2	18,20	402,8	4,437	58,3	1,149	98,5	21,2	20,22
3	36,30	396,5	4,437	58,3	0,968	100,0	26,7	25,48

Zum zweiten seien die Meßreihen mit dem Code G1-K und F1-H näher betrachtet. Sie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung recht erheblich. (vgl. Tab. 15). Die Salpetersäurekonzentration verändert sich um 100 %, während die Konzentration an Natriumnitrat sich um rund 40 % in die entgegen-

gesetzte Richtung verschiebt. Die Werte für die Äquivalentleitfähigkeit des Eisen-AeDTE Komplexes bleiben jedoch bei nur geringer Änderung der Konzentration des Komplexes quasi konstant. Ein merklicher Einfluß der Lösungszusammensetzung auf die Äquivalentleitfähigkeit des Komplexes ist also nicht festzustellen.

Tabelle 15

Code	$\frac{C_{HNO_3}}{Val} \cdot 10^3$ l^{-1}	$\frac{C_{NaFeY}}{Val} \cdot 10^2$ l^{-1}	$\frac{C_{NaNO_3}}{Val} \cdot 10^1$ l^{-1}	$\frac{\kappa_{gem}}{cm^{-1} \cdot \Omega^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{NaFeY}}{cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot Val}$
G1-K	18,20	2,57	0,64	15,45	60,9
F1-E	7,94	2,78	0,88	13,76	61,0

Aus beiden aufgeführten Tatsachen ist wohl zu folgern, daß eine Aufspaltung des gemessenen Wertes für die spezifische Leitfähigkeit gerechtfertigt ist.

4.3.7 Vorausberechnung der sich einstellenden Konzentrationen

Da sich wie bereits mehrfach erwähnt im Verlauf einer Messung in der untersuchten Lösung sämtliche Konzentration auf Grund des gewählten Meßverfahrens neu einstellen, wurde versucht, ihre Werte auf empirischem Wege im voraus zu bestimmen. Dabei wurde versucht eine Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der vorauslaufenden Lösung zu finden.

Zunächst findet die in Kap. 4.1.7 erwähnte 'Eichkurve' $T_{Fe}^{gem} = f (C_{H^+}^{Ind})$ Anwendung. Aus dieser kann die Überführungszahl des Komplexes für die interessierende Wasserstoffionenkonzentration entnommen werden.

In einer graphischen Darstellung wird nun der Quotient aus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der Lösung und

der errechneten spezifischen Leitfähigkeit des NaFeY gegen die Wasserstoffionenkonzentration der vorauslaufenden Lösung aufgetragen (vgl. Tab. 16 und Abb. 9).

Tabelle 16

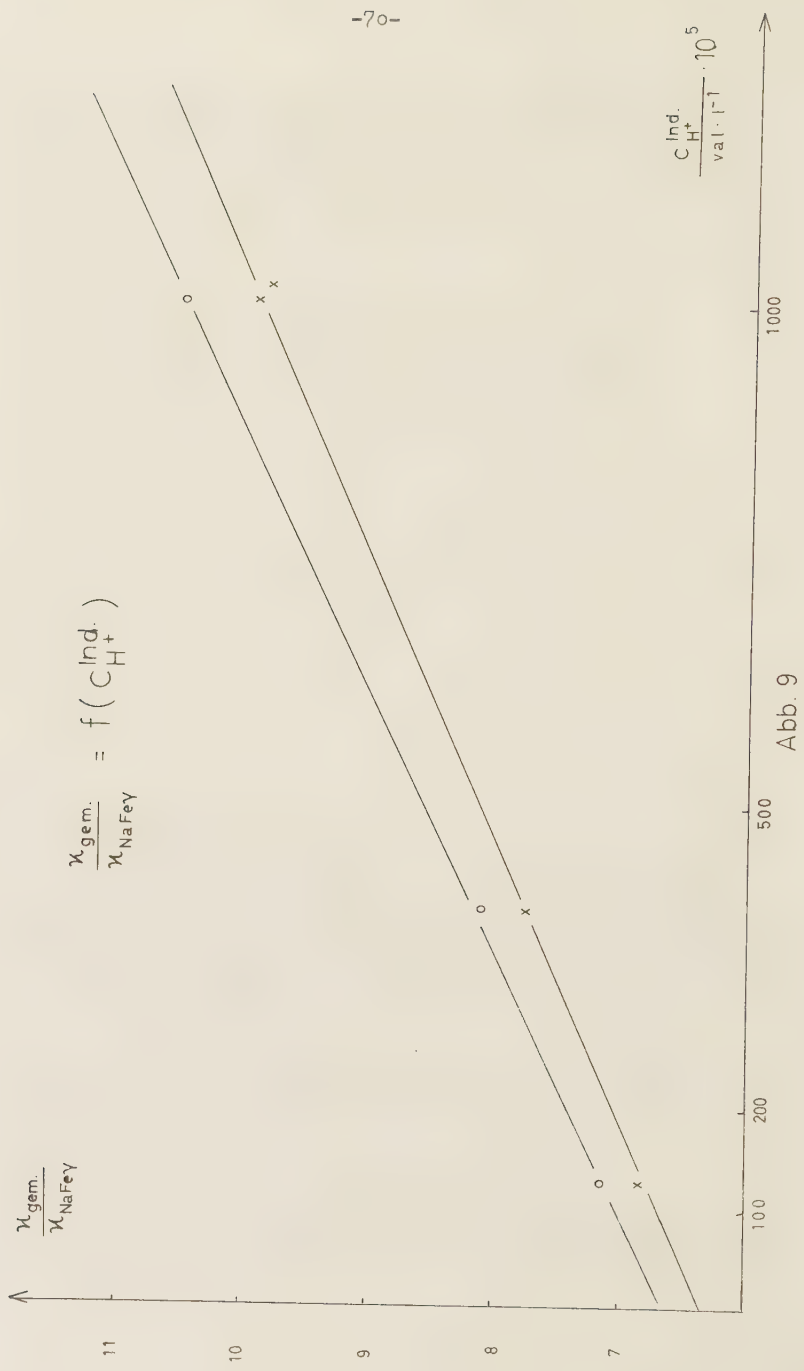
Code	$\frac{\kappa_{\text{gem}}}{\kappa_{\text{NaFeY}}}$	$\frac{c_{\text{H}}^{\text{Ind}} \cdot 10^5}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$
F1-F	7,1	123
F1-H	8,1	393
F1-I	10,5	1000
G1-F	6,8	123
G1-H	7,7	393
G1-I	9,9	1000
G1-K	9,8	1016

Für beide Ausgangsgemische ergibt sich auch hier empirisch eine Gerade .

Da sich nun nach Gl. (36) die gemessene Überführungszahl zur korrigierten wie die spezifische Leitfähigkeit des Komplexes zur gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der Lösung verhält, läßt sich bei Verwendung der aus den oben erwähnten Eichkurven gewonnenen Werte die korrigierte Überführungszahl des Eisen-AeDTE Komplexes berechnen.

Mit diesem Wert kann nun aus der graphischen Darstellung $T_{\text{FeY}}^{\text{kor}} = f(c_{\text{FeY}})$ die entsprechende Konzentration des Komplexes bestimmt werden.

Aus der Darstellung $\lambda_{\text{FeY}} = f(\sqrt{c_{\text{FeY}}})$ kann dann die dazugehörige Einzelionenleitfähigkeit abgelesen werden. Bei Kenntnis die-



ses Wertes ist dann aber auch α_{NaFeY} und damit $\tilde{\alpha}_0$ berechenbar.

Mit Hilfe dieser empirisch gefundenen Methode lassen sich zumindest innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches ungefähre Angaben über die sich einstellenden Komplexkonzentrationen bei Variation des pH-Wertes der vorauslaufenden Lösung machen.

4.4 Elektrochemische Trennung durch freie Ionenwanderung

Wie in Kap. 2.4.1 erwähnt sollte das Ziel der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung eines Verfahrens bestehen, welches entgegengesetzt geladene Ionen durch freie Wanderung im elektrischen Feld trennt. Zur Berechnung seiner Effektivität mußten zunächst Überführungszahlmessungen des anionischen Eisen-AeDTE Komplexes durchgeführt werden. Ausgehend von diesen Messungen wurde eine Apparatur zur Trennung entwickelt.

Die verschieden geladenen Ionen werden hierbei durch Zugabe eines Komplexbildners direkt in der Lösung erzeugt.

Die Trennung wurde mit einem Gemisch aus Eisen(III)nitrat und Uranyl nitrat, dem eine dem Eisen äquimolare Menge AeDTE zugesetzt worden war durchgeführt. Auf Grund seines sterischen Aufbaues bildet das Uranylion nur einen Chelatkomplex mit erheblich geringerer Komplexbildungskonstanten. Es bleibt also als Kation in Lösung vorliegen, während das Eisen einen sehr stabilen anionischen Komplex bildet.

4.4.1 Die Trennzellen

Die erste verwendete Trennzelle (vgl. Abb.10) entsprach einer Überführungsmeßzelle nach Hittorf. Im zweiten und dritten Typ wurden dann der Mittelraum und die beiden Elektrodenräume erheblich vergrößert.

Bei den Zellen 2 und 3 sind sowohl der Mittelraum B, der zur Aufnahme der Trennlösung dient, als auch die beiden Elektrodenräume A und C offen. Zur Erzielung einer gleichen Füllhöhe vor der Öffnung der Verbindungshähne sind die einzelnen Räume kalibriert.

4.4.2 Vorversuche

Die ersten Messungen zur Trennung von Fe^{3+} -Ionen und Uranylionen wurden in den Meßzellen des Types 1 bis 3 (Abb.10) durchgeführt. Sie sollten der Optimierung der Meßzelle und der Versuchsbedingungen dienen. Aus diesem Grunde wurde bei ihnen nicht auf die Möglichkeit des Vergleichs der gewonnenen Meßgrößen untereinander geachtet. Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Das Trenngemisch wurde in den Raum B gebracht. Die Räume A und C waren jeweils die Elektrodenräume. Als Anodenraumlösung diente bei diesen Versuchen ein Standardacetatpuffer nach Michaelis ($\text{pH} = 4,61$) und als Kathodenraumlösung eine verdünnte Salpetersäure. Als Elektroden wurden Platinbleche verwendet, sämtliche Räume blieben offen.

Die Bestimmung der abgetrennten Eisenmenge erfolgte wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben.

Die analytische Bestimmung der Uranylkonzentration wurde durch α -Absolutzählung des natürlichen Urans durchgeführt. Als Zählrohr diente ein Methandurchflußzähler FH51 mit 2π -Geometrie. Der β -Anteil der Strahlung wurde diskriminiert.

Typ 1

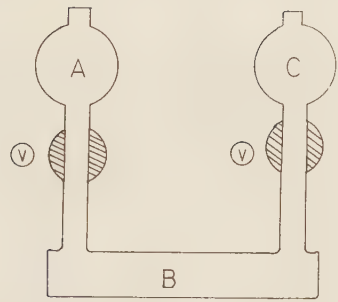
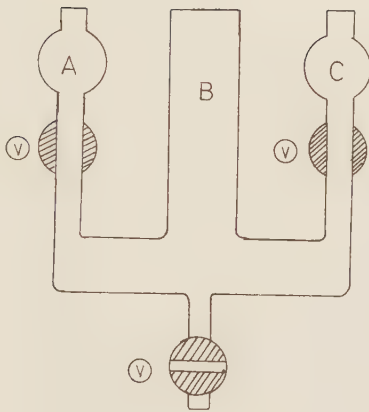


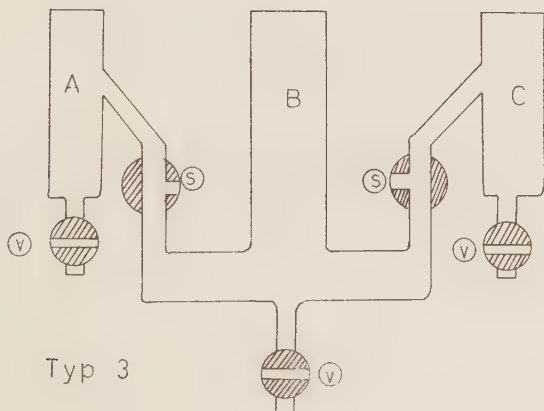
Abb. 10

TRENNZELLEN



Typ 2

Ⓥ: Verbindungshahn
Ⓢ: Schwalbenschwanz - hahn



Typ 3

Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden verschiedene Mengen einer Uranylnitratlösung bekannten Gehaltes $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ p.A. Fa. Merck in einem Zählschälchen mit 30 mm Durchmesser vorsichtig eingedampft und ca. 1 Stunde bei 220°C getrocknet. Das Uranylnitrat der Eichkurve stammte aus der gleichen Charge wie das bei den Messungen eingesetzte.

Es wurde mit einer Impulsvorwahl von 1000 Impulsen gearbeitet. Sämtliche erhaltenen Meßpunkte liegen innerhalb der Statistik ($\pm 3\%$) auf einer Geraden. Tab. 19 enthält die Meßwerte und Abb. 12 zeigt die sich ergebende Eichkurve.

Tabelle 19

	$\frac{m_U 10^5}{g}$	$\frac{R_N}{\text{ipm}}$
1	5,98	75
2	11,96	146
3	17,93	213
4	23,91	283

Zur Abmessung der Volumina der Uranylnitratlösung zur Herstellung der einzelnen Zählproben ($50 - 200 \mu\text{l}$) wurden Mikropipetten der Firma Eppendorf mit einem Fassungsvermögen von 50 bzw. $100 \mu\text{l}$ benutzt.

Zur Überprüfung der Reinheit der Trennung wurde die Kathodenraumlösung mit Ammoniumrhodanid qualitativ auf Eisen untersucht. Dieses empfindliche Nachweisverfahren zeigte noch nicht einmal Eisenspuren an.

Außerdem wurde eine Probe des Anodenraumes eingedampft und auf α Strahlung zum Nachweis eventuell mitgewanderten Urans untersucht. Es ergab sich keine Erhöhung des Nulleffektes.

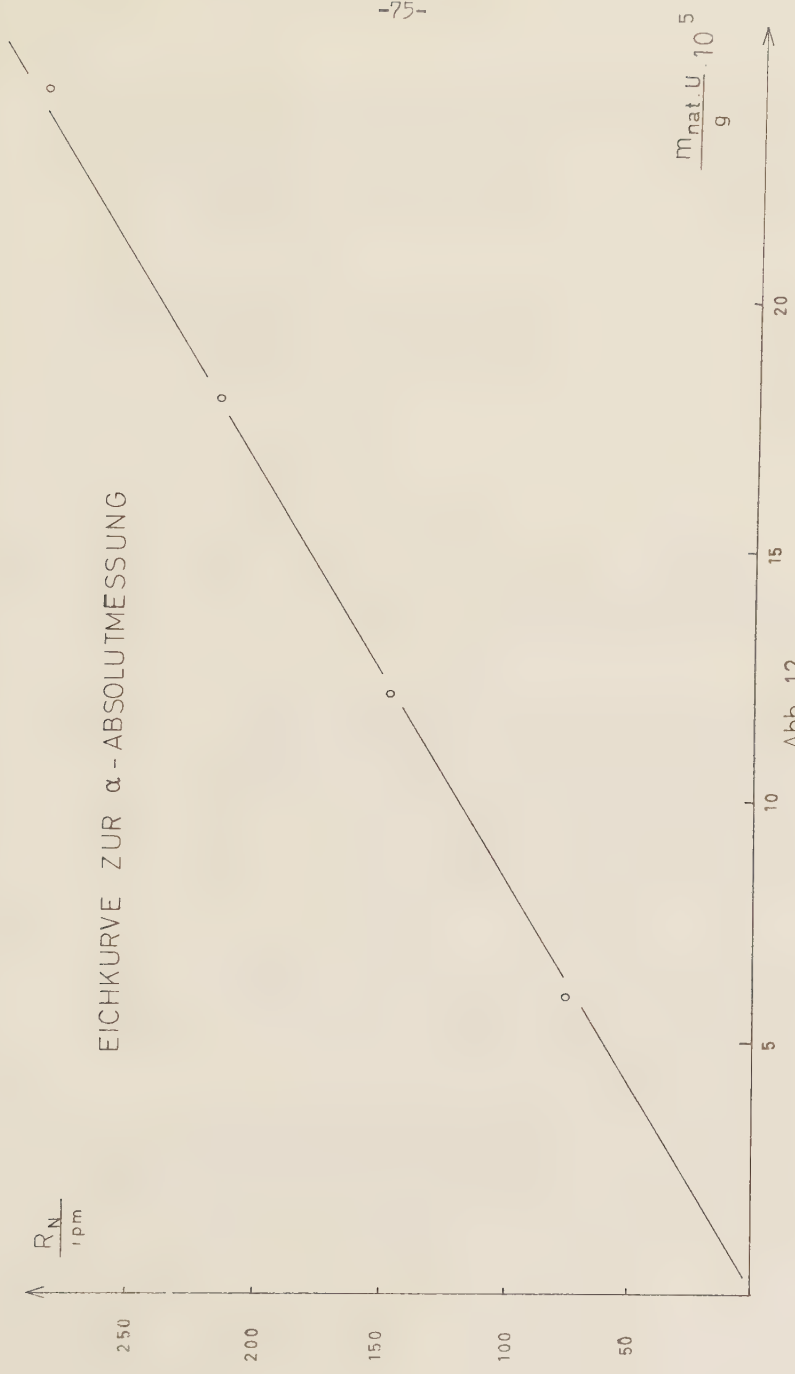


Abb. 12

Die Konzentrationen der einzelnen im Rahmen der Vorversuche eingesetzten Lösungen sind der Tabelle 20 zu entnehmen. In dieser Tabelle sind außerdem die bei den einzelnen Versuchen geflossenen Ladungsmengen sowie die abgetrennten Mengen an Uran und Eisen in Milligramm angegeben.

Zum besseren Vergleich der Messungen untereinander ist außerdem die Anzahl der aus dem Gemisch abgetrennten Mole in der Zeiteinheit bei definierter Stromstärke angegeben. Die entsprechenden Werte finden sich in der Spalte K_U bzw. K_{Fe} in Tab. 20.

4.4.3 Die Füllung der Trennzelle und die Elektrodenanordnung

Die endgültige Form der Trennzelle ist in Abb. 11 wiedergegeben. Bis auf einen Elektrodenraum können sämtliche Räume abgeschlossen werden.

Der Raum C ($V_C = 65$ ml) dient zur Aufnahme des zu trennenden Gemisches. Die Räume A ($V_A = 30$ ml) und B ($V_B = 25$ ml) werden als Kathodenräume benutzt. Die Ag/AgCl Kathode ist in Raum A untergebracht. Als Lösung in Raum A und B kommt eine verdünnte Salpetersäure zur Anwendung. Diese stimmt konzentrationsmäßig mit der Natriumnitrat-Kathodenraumlösung aus Kap. 4.1.4.1 überein. Die Räume A, B und C sind während einer Messung verschlossen.

Als Anodenraum dient der Raum D ($V_D = 25$ ml). Er ist mit einem Natriumoxalat-Oxalsäure-Puffer gefüllt (vgl. Tab.1). Als Anode wird ein Platin-Draht verwendet. Der Raum bleibt während der Messung offen.

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes wandern die Uranylionen in den Raum B und die Eisen-AeDTE-Ionen in den Raum D. Nach Beendigung des Experimentes können die Lösungen aus den einzelnen Räumen getrennt abgenommen werden.

Tabelle 20:

Lfd. Nr.	$\frac{I \cdot t}{A \cdot s}$	$\frac{c_{UO_2^{2+}} \cdot 10^2}{\text{Mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{c_{Fe^{3+}} \cdot 10^2}{\text{Mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{c_{AeDTE} \cdot 10^2}{\text{Mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{m_{U}^{gef.}}{\text{mg}}$	$\frac{m_{Fe}^{gef.}}{\text{mg}}$	$\frac{K_U \cdot 10^7}{\text{Mol} \cdot A^{-1} \cdot s} - 1$	$\frac{K_{Fe} \cdot 10^7}{\text{Mol} \cdot A^{-1} \cdot s} - 1$
1	450	1,015	1,83	2,40	1,79	2,24	0,54	0,89
2	342	3,03	2,13	2,88	12,96	2,61	1,59	1,37
3	405	3,03	2,13	2,40	17,10	3,59	1,77	1,63
4	433	3,03	2,13	2,13	16,55	4,17	1,60	1,72
5	430	3,03	2,13	2,13	19,86	4,22	1,94	1,76
6	315	6,08	4,13	4,13	24,83	4,75	3,02	2,47
7	438	8,10	4,13	4,13	47,82	6,72	4,29	2,57
8	1296	5,57	4,64	4,64	131,00	17,32	4,24	2,39

- Ⓥ Verbindungshahn
 Ⓢ Schwalbenschwanz -
 hahn

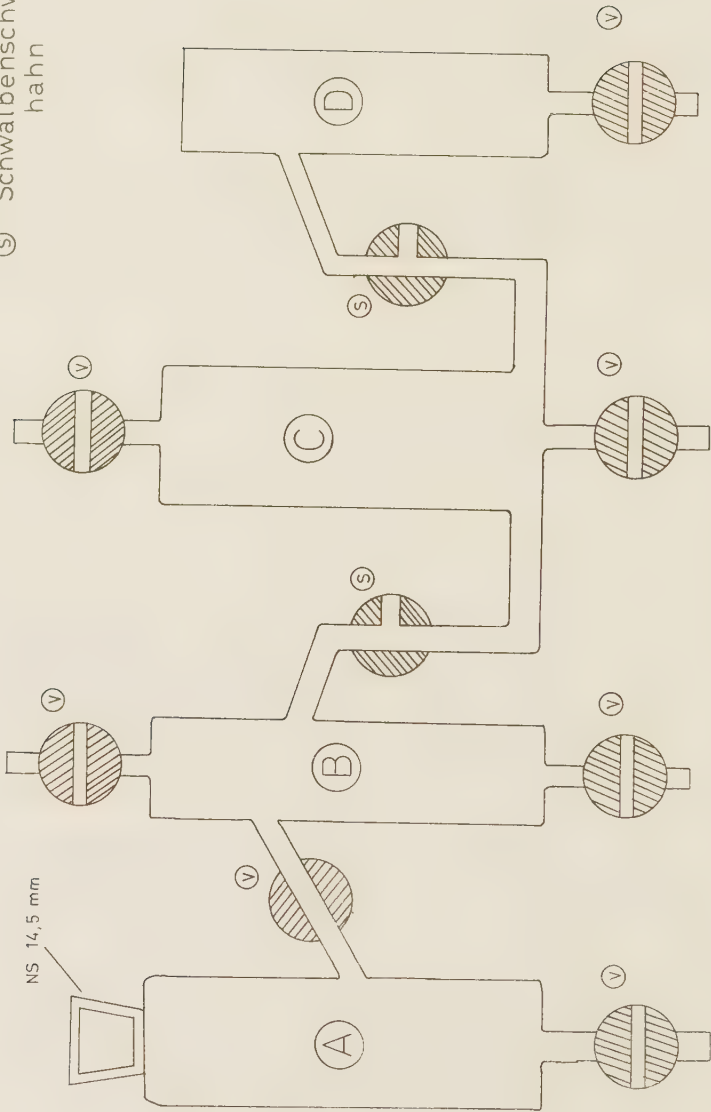


Abb 11 Trennzelle Typ 4

Die Apparatur kann auch mit geschlossenen Anodenraum benutzt werden. Als Anode hat sich in diesem Fall ein Kadmiublech bewährt. Die Räume A und B sind dann mit der Natriumoxalat-Oxalsäure Mischung gefüllt. Als Kathode dient im offenen Raum D ein Platindraht.

Die Versuche der vorliegenden Arbeit wurden jedoch fast ausschließlich mit der zunächst beschriebenen Anordnung durchgeführt, da die Reversibilität der Kadmianode nicht immer reproduzierbar war.

4.4.4 Ergebnisse der Messungen

4.4.4.1 Wanderung des $\text{Fe} \gamma$ Komplexes

Zunächst sollte überprüft werden, ob die unter Kap. 4.1.7 beschriebene Eichkurve $T_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{gem.}} = f(c_{\text{NO}_3^-})$ auch noch in dem hier untersuchten Fall Gültigkeit hat.³ Bei der Aufstellung der Eichkurve wurde die Veränderung der Nitratkonzentration in den untersuchten Lösungen durch zusätzliche Einwaage von Natriumnitrat erzielt. Im vorliegenden Fall hingegen ist die Nitrationenkonzentration durch den Uranyl nitratgehalt der Lösung mitbestimmt.

Zur Überprüfung wurde die Trennlösung TL 2 (vgl. Tab. 21) hergestellt.

Als Füllung des Anodenraumes wurde die Oxalsäure-Natriumoxalat Mischung H (vgl. Tab. 1 , S.35) verwendet.

Tabelle 21

	$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot 10^2}{\text{Vol l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{NO}_3^-} \cdot 10^1}{\text{Vol l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{UO}_2^{2+}} \cdot 10^3}{\text{Vol l}^{-1}}$
TL-2	4,437	1,491	7,98
TL-3	4,437	1,725	19,70
TL-4	4,437	1,771	22,00

Für diesen Fall ergibt sich aus Abb. 3 eine $T_{Fe^{2+}}^{gem.} = 0,0295$. Im Experiment wurde $T_{Fe^{2+}}^{gem.} = 0,0291$ gefunden. Diese Messung wurde mehrfach wiederholt und führte erneut zu Ergebnissen, die nur innerhalb der Fehlerbreite der Analytik ($\pm 2\%$) von den Erwartungswerten abweichen. Die Bestimmung der Überführungszahlen wurde dabei wie in Kap. 4.1.8 beschrieben durchgeführt.

4.4.4.2 Die Wanderung des Uranylions

Zur Untersuchung der Wanderung des Uranylions wurden die Trennlösungen TL-3 und TL-4 (vgl. Tab. 21) benutzt.

Als Lösung im Anodenraum wurde wieder das Oxalsäure-Natrium-oxalat Gemisch H (vgl. Tab. 1) eingesetzt. Die Lösung im Raum B wurde nach dem Experiment abgenommen und auf ihren Urangehalt hin mit Hilfe der in Kap. 4.4.2 beschriebenen Methode untersucht.

Die Überführungszahlen wurden dann nach Gl. (32) berechnet.

Die Ergebnisse der bei verschiedenen Stromstärken durchgeführten Experimente sind in Tab. 22 und 23 verzeichnet.

Tabelle 22 Trennlösung TL 3

	I mA	t min	$T_{UO_2^{2+}}^{gem.}$
1	1,000	1040,4	0,0358
2	2,000	1229,4	0,0366
3	2,100	1210,1	0,0354
4	2,300	1434,0	0,0362
5	0,600	3922,8	0,0354

Tabelle 23

Trennlösung TL-4

	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$T_{\text{UO}_2^{2+}}^{\text{gem}}$
1	2,000	1046,7	0,017 ₄
2	0,400	3871,3	0,017 ₀
3	2,300	989,6	0,017 ₈

Für die untersuchte Trennlösung TL-3 ergibt sich damit bei Verwendung der Lösung H als vorauslaufende Lösung ein

$$\underline{\underline{T_{\text{UO}_2^{2+}} = 0,035_9 \quad (\pm 1\%)}}$$

und für die Lösung TL-4 unter den gleichen Bedingungen

$$\underline{\underline{T_{\text{UO}_2^{2+}} = 0,017_4 \quad (\pm 2\%)}}$$

4.4.5 Die kontinuierliche Trennung

Schließlich sollten Versuche mit dem Ziel angestellt werden, den Trennprozeß über eine beliebig lange Zeit kontinuierlich durchzuführen.

Hierzu mußten die Lösungen in den einzelnen Elektroden- bzw. Trennräumen ständig erneuert werden. Der Austausch erfolgte mit einer Dosierpumpe (Typ Delta C , Fa. Watson & Marlow), an die bis zu zehn Schläuche angeschlossen werden können. Jeder der vier Räume der Meßzelle (vgl. Abb. 11) wurde mit je einer Zu- und einer Ableitung verbunden.

Bei Verwendung von Silikonschlauch mit 0,5 mm Innendurchmesser wurde eine Pumpleistung von ca. 1,4 ml/h erzielt. Betrachtet man diesen Wert in Relation zum in den einzelnen Elektrodenraum anströmenden Volumen, so ergibt sich ein vollständiger Austausch für die Räume A, B und D der Meßzelle nach ca. 20 h und für den Raum C nach ca. 46 Stunden.

Da sich jedoch herausstellte, daß die Reversibilität der Ag/AgCl - Kathode nur für ca. 200 As, was 27 Stunden bei 2 mA entspricht, ausreichte, wurde die kontinuierliche Arbeitsweise nur bis zu diesem Zeitpunkt ausgedehnt.

Bei Verwendung eines anderen Elektrodenmaterials hätte diese Schwierigkeit ev. umgangen werden können. Da die Suche nach geeigneten Elektrodenmaterialien jedoch meist sehr aufwendig ist, wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung durchgeführt, zumal die prinzipielle Möglichkeit einer kontinuierlichen Trennung bei den erwähnten Versuchen aufgezeigt werden konnte.

5 Vergleich der Effektivität des entwickelten Verfahrens mit anderen elektrochemischen Trennmethoden

5.1 Vergleichskriterien

Wie schon in Kap. 2.3 erwähnt worden ist, existieren weitere elektrochemische Trennverfahren, die auf der Ionenwanderung im elektrischen Feld basieren. In erster Linie ist hierbei die Gegenstromionophorese zu nennen.

Eine objektive Vergleichsmöglichkeit besteht darin, die gewonnenen Substanzmengen in Relation zur geflossenen Strommenge zu betrachten.

Hierzu wird ein Trennfaktor K definiert, der sich aus der gemessenen Überföhrungszahl für die interessierende Ionenart durch Division mit der Faradayschen Konstanten F ergibt. Der Zahlenwert von K gibt dann direkt die pro geflossener Amperesekunde abgetrennte Molzahl.

Eine zweite Vergleichsmöglichkeit besteht in der Betrachtung der benötigten Energiemenge. Hierzu wird ein Trennfaktor $\tilde{K}$ definiert, der mit K wie folgt zusammenhängt:

$$\tilde{K} = \frac{U}{K} \quad ,$$

wobei U die in dem untersuchten System gemessene Spannung bedeutet. $\tilde{K}$ gibt also beim Einsetzen der Größen in den entsprechenden Maßeinheiten die benötigte Energiemenge in Kilowattstunden zur Abtrennung von einem Mol.

An dieser Stelle muß allerdings erwähnt werden, daß in die Energieberechnung direkt die anliegende Spannung eingeht. Diese ist aber bei einer gegebenen Lösung und Stromstärke nicht nur vom spezifischen Widerstand der Lösung abhängig,

sondern z.B. auch von dem Elektrodenabstand, von der Größe des Übergangspotentials an den Elektrodenoberflächen und von den Querschnitten in der Trennzelle. Ein Vergleich zwischen verschiedenen Verfahren unter einem Energiegesichtspunkt ist daher nur bedingt möglich, und die sich ergebenden Werte können nur Anhaltspunkte darstellen.

Die beste Vergleichsmöglichkeit bieten die Überföhrungszahlen in dem betreffenden System. Da diese jedoch nur bei einer freien Ionenwanderung im elektrischen Feld erhalten werden können, ist ein Vergleich unter diesem Gesichtspunkt mit anderen Trennmethoden nicht durchführbar.

5.2 Eigene Messungen

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen ergeben sich für die interessierenden Ionen die folgenden Trennfaktoren:

Serie TL-3 :

$$K_U = 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/A s} \quad \tilde{K}_U = 2,99 \text{ kWh/Mol}$$

$$K_{Fe} = 2,58 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/A s} \quad \tilde{K}_{Fe} = 2,15 \text{ kWh/Mol}$$

Serie TL-4 :

$$K_U = 0,90 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/A s} \quad \tilde{K}_U = 6,16 \text{ kWh/Mol}$$

$$K_{Fe} = 2,49 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/A s} \quad \tilde{K}_{Fe} = 2,24 \text{ kWh/Mol}$$

Für die Berechnung der $\tilde{K}$ -Werte wurde dabei die sich bei den Versuchsbedingungen bei $I = 1 \text{ mA}$ einstellende Spannung von $U = 2 \text{ V}$ benutzt.

5.3 Trennung durch Gegenstromionophorese

Trennungen der Aktiniden von Uran bzw. untereinander werden, wie oben bereits mehrfach erwähnt worden ist, mit Hilfe des Verfahrens der Gegenstromionophorese von B.A.Bilal (31) durchgeführt.

Dieser beschreibt u.a. die Trennung von Uran und Americium in einem Essigsäure-Salpetersäure Gemisch(31). Absolute Konzentrationen der getrennten Lösung werden aber von ihm leider nicht angegeben, nur die relative Zusammensetzung des Urans und der Aktiniden ist verzeichnet (24 Gew.% U ; 48 Gew.% Np ; 28 Gew. % Am)

In Form einer graphischen Darstellung ist die Auftrennung nach 20 Stunden dargestellt. Aus dieser läßt sich unter der Voraussetzung, daß die gesamte in der Arbeit beschriebene Lösung eingesetzt wurde, eine Effektivität der Trennung abschätzen. Bei Berücksichtigung der angegebenen Stromstärke von $I = 80 \text{ mA}$ ergibt sich dabei :

$$K_U = 3,75 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/A} \cdot \text{s} \quad ; \quad K_{Am} = 3,60 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/A} \cdot \text{s}$$

$$K_{Np} = 6,04 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/A} \cdot \text{s}$$

Zum leichteren Vergleich der Werte sei hier noch einmal die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lösung TL-3 angegeben. Da der Eisen-AeDTE-Komplex, wie bereits mehrfach erwähnt, nur als Modells substanz für ein Aktiniden-element dienen sollte, wird die Zusammensetzung der Lösung bezüglich der Aktiniden aus dem Wert der Eisenkonzentration umgerechnet. Es ergibt sich dann ein Aktinidengehalt von ca. 72 % und ein Urangehalt von ca. 28 %.

Die Konzentration werte sind also mit denjenigen bei Bilal (31) durchaus vergleichbar. Für die Trennfaktoren K ergeben sich

aler beim Uran Unterschiede von fast einer Zehnerpotenz.

Noch ungünstiger wird der Vergleich wenn der Trennfaktor $\tilde{K}$ herangezogen wird. Bei der angegebenen Stromstärke von 80 mA und Spannung von $U = 2800 \text{ V}$ ergeben sich:

$$\tilde{K}_{\text{U}} = 2,05 \cdot 10^4 \text{ kWh/Mol} \quad ; \quad \tilde{K}_{\text{Am}} = 1,99 \cdot 10^4 \text{ kWh/Mol}$$

$$\tilde{K}_{\text{Np}} = 1,29 \cdot 10^4 \text{ kWh/Mol}$$

Erwähnt werden muß allerdings an dieser Stelle, daß z.B. bei der Gewinnung von einem Mol Uran mit einem Energieaufwand von $2,05 \cdot 10^4 \text{ kWh}$ gleichzeitig auch 1,03 Mol Americium und 1,59 Mol Neptunium gewonnen werden. Entsprechendes gilt selbstverständlich auch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen.

In grober Näherung kann man feststellen, daß die Gegenstromionophorese einen Energiebedarf hat, der ca. um den Faktor 10^4 größer ist als derjenige der eigenen Trennungen zur Erzielung vergleichbarer Resultate.

In jüngster Zeit beschreibt Bilal (58) als Weiterentwicklung der obigen Untersuchungen einen gesamten Trennzyklus für abgebrannte Kernbrennstoffe bzw. bestrahlte Aktinidentargets, bei dem einzelne Trennstufen mit Hilfe der Gegenstromionophorese durchgeführt werden.

In der Arbeit wird erwähnt, daß für die Fraktionierung von 1 kg Brennstoff (Uran, Plutonium, Transurane und Spaltprodukte) in zwei Stufen ein Energieaufwand von ca. 112 kWh notwendig wäre.

Die Zusammensetzung der Lösung wird in einer Tabelle mit ca. 4,3 Gew. % Uran; 10,2 Gew.% Np,Am,Pu,Cm, und 5,3 Gew.% Spaltprodukte angegeben, wobei sich die Angaben in Gewichts-

prozent nur auf die relative Zusammensetzung der gelösten Metalle beziehen und nicht auf die entsprechenden Salze.

Mit dem oben erwähnten Energieaufwand werden also 43 g U und insgesamt 102 g Np,Am,Cm und Pu wiedergewonnen, wobei allerdings zu erwähnen ist, daß das Curium nur in Spurenkonzentrationen vorlag.

Dieser Trennung kann die Trennlösung TL-3 der vorliegenden Arbeit gegenübergestellt werden. Der Anteil der Aktiniden-elemente wird dabei wieder aus der Eisenkonzentration umgerechnet. In Tabelle 24 sind die entsprechenden Werte zusammen mit den bei Bilal (58) erwähnten verzeichnet. Alle Angaben sind in Gewichtsprozent.

Tabelle 24

	TL-3	TL-4	Bilal
Pu	54,8	53,3	10,3
U	24,2	26,3	4,3
Rest	21,0	20,4	85,4

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß das Verhältnis Aktiniden-Uran bei ca. 2:1 liegt. Dies ist mit den Verhältnissen bei Bilal vergleichbar. Der Gesamtgehalt der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lösung ist jedoch um den Faktor 5 verschieden. Dieser Umstand ist bei dem anzustellenden Energievergleich zu berücksichtigen.

Für die Serie TL-3 ergab sich ein Energieaufwand von 2,99 kWh für die Gewinnung von 1 Mol Uran, bzw. 0,53 kWh pro 42 g. Gleichzeitig werden aber noch, wie weiter oben bereits ausgeführt, bei einem Energieverbrauch von 2,99 kWh 1,39 Mol des Eisenkomplexes gewonnen. Wird dieser Wert auf die bei Bilal erwähnten Aktiniden übertragen, so würde dies bei einem Atomgewicht von ca. 240 einer Menge von 333,6 g entsprechen.

Damit ergibt sich für 0,53 kWh eine Abtrennung von ca. 59,1 g Aktiniden neben 42 g Uran. Bezüglich des Urans handelt es sich also im Energiebedarf um einen Faktor 200 zur Erzielung des gleichen Effektes.

Eine entsprechende Rechnung für die Lösung TL-4 führt zu folgenden Ergebnissen: Zur Gewinnung von 42 g Uran werden 1,09 kWh benötigt, wobei gleichzeitig 0,49 Mol Aktiniden gewonnen werden, was einer ungefähren Menge von 117 g entspricht.

Auch bei der Trennlösung TL-4 führt also ein Energieaufwand, der sich um den Faktor 100 von demjenigen bei der Trennung durch Gegenstromionophorese zu gleichen Ergebnissen.

Selbst bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die untersuchten Lösungen einen prozentual gesehen erheblich geringeren Fremdionengehalt haben, dürfte die Diskrepanz im Energiebedarf zwischen beiden Trennmethoden erhalten bleiben.

Erwähnenswert ist außerdem, daß bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Trennapparatur Versuche zur Optimierung hinsichtlich des Energieaufwandes nicht durchgeführt wurden. Bei einer Wahl von größeren Rohrquerschnitten z.B. ist eine Verkleinerung der anliegenden Spannung und damit der Energie die direkte Folge.

Der durchgeführte Energievergleich zeigt noch einmal die prinzipiellen Mängel des Verfahrens der Gegenstromionophorese auf, nämlich den sehr großen Energieaufwand. Dieser ist auf die durch die Gegenströmung bedingte sehr hohe Fremdionenkonzentration zurückzuführen. Der größte Stromanteil wird von diesen Fremdionen transportiert.

Ferner kommt es durch die anliegenden hohen Spannungen (ca. 2 - 3 kV) beim Arbeiten mit dem elektrolytischen Trog auch zu einer sehr starken Erwärmung der Lösung. Eine intensive

Kühlung der Apparatur ist daher unerlässlich. Bilal (58) erwähnt z.B. einen spezifischen Kühlaufwand von 1 W/cm^3 Elektrolytlösung.

Wird auch dieser Energieaufwand noch mit berücksichtigt, was unerlässlich ist, so zeigt sich in noch stärkerem Maße, wie ungünstig und aufwendig das Verfahren der Gegenstromionophorese vom energetischen Standpunkt aus betrachtet ist.

6 Theoretische Modelle zur Aufarbeitung von Kernbrennstoffen

Zur Aufarbeitung der Kernbrennstoffe werden die Brennstäbe gewöhnlich zusammen mit ihren Zircaloy - Hüllen in Salpetersäure aufgelöst.

Die so entstandene hochaktive Abfalllösung enthält außer Uran die Aktinidenelemente Neptunium, Americium, Curium und Plutonium, die sich im Laufe der Bestrahlung gebildet haben. Weiterhin sind die Spaltprodukte sowie die Bestandteile der Behältermaterialien darin enthalten.

Da diese Lösung ca. 4n an Salpetersäure ist, wird sie zur weiteren Aufarbeitung zunächst auf eine Wasserstoffionenkonzentration von ca. 0,01n eingestellt. Dies kann z.B. durch Denitrirung mit Ameisensäure erfolgen (62). Zu diesem Zwecke wird die Abfalllösung mehrere Stunden mit Ameisensäure am Rückfluß gekocht, wobei sich diese nach folgender Reaktionsgleichung mit der Salpetersäure umsetzt:



Als Folge dieses Aufarbeitungsschrittes fallen gegen Ende der Umsetzung leicht hydrolysierbare Kationen, in erster Linie Zirkonium, das in recht erheblicher Menge in der hochaktiven Abfalllösung vorhanden ist, aus.

Zur weiteren Verarbeitung wird der Niederschlag abfiltriert. Die Lösung enthält jetzt neben den Aktiniden nur noch die seltenen Erden sowie Elemente der Alkali- und der Erdalkaligruppe.

Zur Trennung nach dem im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagenen Verfahren der freien Ionenwanderung werden jetzt die Aktiniden

soweit möglich durch Zusatz eines Oxydationsmittels auf ihre jeweils höchste stabile Wertigkeitsstufe gebracht (z.B. UO_2^{2+} , PuO_2^{2+}). Wird jetzt eine der Menge der Lanthaniden, des Am^{3+} und der Erdalkalielemente äquivalente Menge an AedTE zur Lösung gegeben, so bilden diese negativ geladene Komplexe, während die restlichen Aktinidionen auf Grund der bereits erwähnten geringeren Komplexbildungskonstanten in diesem pH-Bereich als Kationen in der Lösung bleiben und daher durch freie Ionenwanderung im elektrischen Feld abgetrennt werden können.

Die Aufarbeitung der anionisch abgewanderten Lösung erfolgt dann nach klassischen Methoden.

Zur weiteren Aufarbeitung der kationisch abgewanderten Aktiniden sowie der außerdem mitgewanderten Alkaliionen wird die Lösung einer Reduktion unterworfen. Wegen der unterschiedlichen Stabilität der höchsten Wertigkeitsstufe bei Uran, Plutonium und Neptunium (63) wird sich dabei eine Lösung ergeben, in der neben Uranylionen Plutonium als Pu^{3+} bzw. Pu^{4+} , sowie Neptunium als Np^{3+} bzw. Np^{4+} vorliegen. Bei Zugabe einer dem Plutonium und Neptunium äquimolaren Menge AedTE werden diese negative bzw. neutrale Komplexe bilden und damit bei einer erneuten Trennung durch freie Ionenwanderung von dem Uran getrennt werden können, da dieses weiterhin als Kation in Lösung vorliegt. Hierbei sei noch erwähnt, daß nach Foreman und Smith (57) der Pu^{4+} -AedTE Komplex in bestimmten pH-Bereichen auch negative Komplexe der Form $\text{Pu}_y(\text{OH})^-$ bildet.

Die weitere Aufarbeitung des abgewanderten Urans kann dann durch eine Hydroxydfällung erfolgen. Bei diesem Schritt wird von den mitgewanderten Alkaliionen getrennt.

Sollen schließlich auch noch die Aktiniden Pu und Np voneinander getrennt werden, so sind vorteilhafterweise wieder die

verschiedenen Oxydationspotentiale auszunutzen. Eine partielle Oxydation sollte zum Pu^{3+} und NpO_2^+ führen. Das Pu wird dabei weiterhin als negativer Komplex vorliegen, während der Neptuniumkomplex dann nicht mehr beständig ist. Damit ist eine Trennung des Plutoniums vom Neptunium möglich.

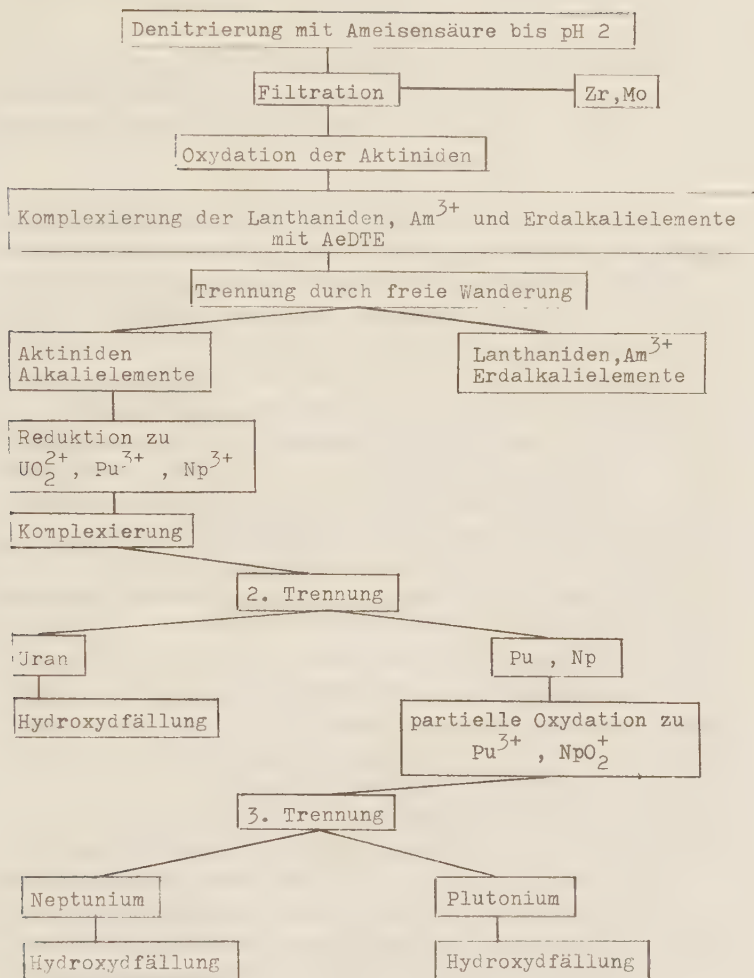
Abb. 12 zeigt noch einmal in Form eines Fließschemas die wesentlichen Schritte eines möglichen Aufarbeitungszyklus unter Benutzung der freien Ionenwanderung im elektrischen Feld zur Trennung unterschiedlich geladener Ionen.

Entsprechend dem hier aufgezeigten Modell sind auch Trennungen mit anderen Komplexbildnern, die Chelatkomplexe bilden, vorstellbar. Die Wahl wird von der Zusammensetzung der Lösung und dem jeweiligen pH-Wert mit beeinflusst werden.

Die für eine Aufarbeitung von bestrahlten Np-237 Targets (62) zur Gewinnung von Pu-238, welches als Energiequelle z.B. für Herzschrittmacher in jüngster Zeit sehr häufig verwendet wird (66), wichtige Trennung des Neptunium vom Plutonium könnte nach dem oben erwähnten Schema ebenfalls durchgeführt werden.

Zwar könnten die entsprechenden im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Trennungen auch mit Hilfe von Ionenaustauschern ausgeführt werden. Gerade bei Brennstablösungen hat sich diese Methode jedoch wegen der auftretenden großen Strahlenbelastung des Austauschermaterials nicht bewährt.

Abbildung 12



7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines in wässriger Lösung ablaufenden elektrochemischen Trennverfahrens zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen anhand von Modellsubstanzen.

Dazu wurden zunächst die bekannten elektrochemischen Trennverfahren kritisch bewertet und ihr wesentlicher Nachteil in der Unmöglichkeit der Vorausberechnung ihrer Trenneffektivität bei beliebiger Zusammensetzung der Lösungen gefunden.

Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit ein Trennverfahren entwickelt, welches auf der freien Ionenwanderung im elektrischen Feld beruht. Um eine solche Trennung möglichst effektiv zu gestalten, müssen die zu trennenden Ionen durch Komplexbildung in Spezies mit unterschiedlichen Ladungsvorzeichen überführt werden. Auf Grund der sehr starken Komplexbildungstendenz der Transurane und ihres Auftretens in verschiedenen Wertigkeitsstufen eignen sich diese hierzu ganz besonders.

Als Modelltrennung wurde die Abtrennung eines Eisen(III)-AeDTE Komplexes von Uranylionen durchgeführt, wobei der Eisen-Chelat-Komplex entsprechende Komplexe der Aktiniden simulieren sollte.

Zur Vorausberechnung des Trennprozesses mußte zunächst die Einzelionenleitfähigkeit des FeY^- -Komplexes durch kombinierte Überführungszahl- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden, da diese in der Literatur nicht beschrieben ist.

Die Überführungszahlen wurden nach der "analytical-moving-boundary"-Methode gemessen. Als vorauslaufende Indikatorlösungen wurden Natriumacetat-Essigsäure, Natriumoxalat-Oxalsäure und Natriumcitrat-Salzsäure Puffergemische verwendet.

Um die gewonnenen Überführungszahlwerte miteinander vergleichen zu können, wurden diese auf einen Idealzustand korrigiert, bei dem keine Fremdionen mehr in der Lösung vorhanden sind. Der Überführungszahlwert für unendliche Verdünnung ergibt sich aus diesen korrigierten Werten durch Extrapolation zu

$$\underline{\underline{T_{Fe}^0 = 0,275 (\pm 1 \%)}}$$

Zur Ermittlung der Einzelionenleitfähigkeiten wurden in den einzelnen Meßreihen die spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen nach der jeweiligen Überführungszahlmessung bestimmt und mit diesen Werten kombiniert.

Der Wert für die Einzelionenleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ergab sich daraus durch Extrapolation zu

$$\underline{\underline{\lambda_{Fe}^0 = 20,1 \frac{cm}{\Omega \cdot Val} (\pm 3 \%)}}$$

Experimentell konnte gezeigt werden, daß die Aufspaltung der jeweiligen gemessenen spezifischen Leitfähigkeit in mehrere Produkte aus Einzelionenleitfähigkeit und Konzentration im vorliegenden System zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Empirisch konnte zusätzlich ein Weg aufgezeigt werden, nach dem sich sämtliche bei einer Messung nach dem "analytical-moving-boundary"-Verfahren neu einstellenden Konzentrationen im voraus berechnen lassen.

Ausgehend von den Messungen der Einzelionenleitfähigkeiten des Fe γ -Komplexes wurde eine Trennzelle entwickelt, die zur Trennung von Fe^{3+} und UO_2^{2+} - Ionen im salpetersauren Medium dienen sollte.

Durch Zusatz einer äquimolaren Menge AedTE wurden die Eisen(III) Ionen komplexiert, während die Uranylionen auf Grund ihres

sterischen Aufbaues nur Chelatkomplexe mit erheblich geringeren Komplexbildungskonstanten bilden.

Es konnte gezeigt werden, daß die auf Grund der bekannten Einzelionenleitfähigkeiten für den Fe γ -Komplex errechneten Trennfaktoren innerhalb der Fehlergrenze mit den gemessenen übereinstimmen.

Für die untersuchten Lösungsgemische wurden Überföhrungszahlen für die Uranylionen bestimmt.

Ein Vergleich mit den vorhandenen Daten über die Ausbeuten bei einer elektrochemischen Trennung nach dem Verfahren der Gegenstromionophorese zeigt, daß die Trennfaktoren der entwickelten Apparatur um mindestens eine Zehnerpotenz besser sind.

Schließlich konnte ein Weg aufgezeigt werden, der zu einem kontinuierlichen Arbeiten der Trennapparatur führt.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) C.A.Levine u. G.T. Seaborg
J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 3278
- 2) S.G.Thompson u. G.T.Seaborg
Progress in Nuclear Energy 3,3 , London 1956
- 3) F.L.Culler
Proc.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy,Geneva,1955
2 (1956) 464
- 4) J.R.Flannery
Proc.Inter.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy,Geneva,1955
2 (1956) 528
- 5) F.L.Culler
Progress in Nuclear Energy , Series III, 1 , 172
London (1956)
- 6) O.A.Cook
The Transuranium Elements Vol. 14b , 147, Paper 3.5
- 7) A.Samartseva
Soviet J.Atom.Energy 8 (1960) 279
- 8) A.Samartseva
Radiochimia 14 (1972) 94
- 9) J.E.Rein
LASL LA-2291 Febr. 1953
- 10) J.A.Porter
DP 388 , DP 389 , July 1959
- 11) Analytical Chemistry of Uranium
IPST , Jerusalem , 1962
- 12) W.Preetz
Fortschr. chem. Forsch. Bd. 11/3
- 13) J.Kendall u. E.D.Crittenden
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 9 (1923) 75
- 14) F.A.Lindemann
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 99 (1921) 102
- 15) A.J.P.Martin u. F.M.Everaerts
Anal. Chim. Acta 38 (1967) 233

- 16) A.Tiselius
Trans.Faraday Soc. 33 (1937) 524
- 17) D.A.MacInnes u. L.G.Longsworth
Chem.Rev. 11 (1932) 171

V.P.Dole
J.Am.Chem.Soc. 67 (1945) 1119
- 18) R.Consden u. A.H.Gordon
Biochem.J. 40 (1946) 33
- 19) F.Clanet u. J.Clarence
J.Chromatog. 13 (1964) 440
- 20) G.Marcu u. T.Marcu
Omagin Acad. Prof. Raluca Ripan , Bukarest
Editura Academiei Republicii Socialiste Romania (1966)
- 21) B.A.Bilal
Atomwirtschaft 16 (1971) 131
- 22) E.Ohyoshi
J.Nucl. Science and Technology 8 (1971) 444
- 23) G.S.Sinitsyna
Radiochimia 14 (1972) 538
- 24) W.Grassmann
Angew. Chem. 62 (1959) 170
- 25) W.Preetz u. H.L.Pfeifer
Fortschr. chem.Forsch. Bd. 11/3 , 411
- 26) A.K.Brewer
Science 104 (1946) 156
- 27) H.Martin
Z. Naturforsch. 4a (1949) 28
- 28) K.Clusius u. E.R.Ramirez
Helv. Chim. Acta 36 (1953) 1160
- 29) D. Behne
Kerntechnik 3 (1970) 112
- 30) B.A.Bilal
Z. Naturforsch. 24a (1969) 1791
- 31) B.A.Bilal
Z. Naturforsch. 26b (1971) 368
- 32) B.A.Bilal
Atomwirtschaft 16 (1971) 79
- 33) B.A.Bilal
J. inorg. nucl. Chem. 34 (1972) 348

- 34) H.G.Kunkel u. A.Tiselius
J. Gen. Physiol. 35 (1951) 89
- 35) A.Tiselius
Discussions Faraday Soc. 13 (1953) 29
- 36) E.W.Bermes u. H.J.McDonald
J. Chromatog. 4 (1960) 34
- 37) A.Welcher
The Analytical Uses of EDTA , New York , 1958
- 38) J.M.Cleveland
Coord. Chem. Rev. 5 (1970) 101
- 39) L.G.Longsworth
J.Am.Chem.Soc. 54 (1932) 2741
- 40) J.Vehlow
Dissertation FU Berlin 1972
- 41) M.Spiro in Weisberger
Chemistry, Volume 1 Part IIA
- 42) H.Brauner
Diplomarbeit FU Berlin 1971
- 43) G.Kortüm
Lehrbuch der Elektrochemie
Weinheim / Bergstr. (1966) 190 ff
- 44) Ausgleichs- und Fehlerrechnung Teil II
Skripten zum phys. Anfängerprakt. der FU Berlin (1965)
- 45) P.van Rysselberghe u. A.Lee
J.Am.Chem.Soc. 60 (1938) 2776
- 46) T.Shedlovskii u. D.A.MacInnes
J.Am.Chem.Soc. 54 (1932) 1411
- 47) D.A.MacInnes u. T.Shedlovskii
J.Am.Chem.Soc. 51 (1929) 2671
- 48) Landolt/Börnstein
Phys. chem. Tab. Erg.B. I (1927)
- 49) H.J.Stonehill
J.chem.Soc. (1943) 647
- 50) G.S.Sinitsyna
Radiochimia 14 (1972) 4
- 51) Niese, Beer, Naumann, Köpsel
Extraktive Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe
Berlin 1960 , 14 ff

- 52) J.K.Foreman u. T.D.Smith
J.chem.Soc. (1957) 1752
- 53) K.F.Jahr,G.Jander,H.Knoll
Maßanalyse , Berlin 1963
- 54) D. Hentschel
Dissertation FU Berlin (1973)
- 55) K.A.Kraus
USAEC - M - 884 (1942)
- 56) D.A.MacInnes u. L.G.Longsworth
USAEC - MDDC - 911 (1942)
- 57) J.Barthel
Angew. Chem. 80 (1968) 253
- 58) B.A.Bilal
Chemie-Ing.-Techn. 45 (1973) 841
- 59) K. Wagener
HMI - B - 44 (1965)
- 60) B.A.Bilal
Dissertation TU Berlin 1966
- 61) B.A.Bilal
Chemie-Ing.-Techn. 42 (1970) 1090
- 62) Projekt Aktiniden
KFK - 1456 , 1971
- 63) G.T.Seaborg u. J.J.Katz
The chemistry of the actinide elements
London 1968
- 64) G.Marx
Habilitationsschrift FU Berlin (1969)
- 65) L.Onsager u. R.M.Fuoss
J.phys.chem. 36 (1932) 2689
- 66) C.Keller
The chemistry of the Transuranium Elements
Weinheim/Bergstr. 1972

Die vorliegende Arbeit wurde in der Radiochemischen
Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Marx
meinen Dank für die Themenstellung, für die Betreuung
der Arbeit sowie für die fördernden Diskussionen
danken.

L e b e n s l a u f

- 18.7.1945 geboren als Sohn des Walter Müller und seiner Ehefrau Helga, geb. Leberecht, in Berlin
- 1965 Abitur an der Robert-Koch-Schule zu Berlin
Beginn des Chemiestudiums an der FU Berlin
- 1966 Vordiplomprüfung
- 1969 Mündliche Diplomprüfung; Heirat
- 1970 Beendigung der Diplomarbeit " Bestimmung der Beweglichkeit und Solvation der Lithium- und der Jod-Ionenkomponente in wasserfreien n-butanolischen LiJ Lösungen bei 25°C mit Hilfe von Radionukliden" in der Radiochemischen Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx
- Beginn der Dissertation am selben Ort unter gleicher Anleitung
- Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der FU Berlin

